

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

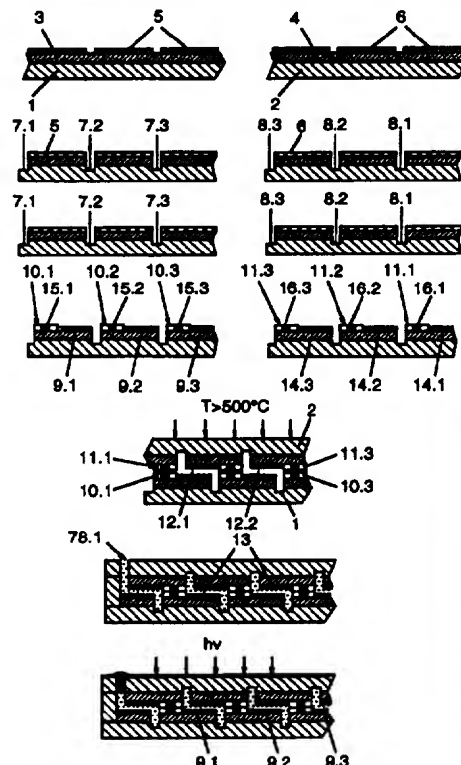
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H01G 9/20	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/29715 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. September 1996 (26.09.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH96/00106 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. März 1996 (21.03.96) (30) Prioritätsdaten: 832/95-0 23. März 1995 (23.03.95) CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): GLAS TRÖSCH SOLAR AG [CH/CH]; Unterdorf, CH-4937 Ursenbach (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HINSCH, Andreas [DE/CH]; Unterdorf, CH-4937 Ursenbach (CH). WOLF, Marcus [DE/CH]; Avenue de Collonges 11, CH-1004 Lausanne (CH). (74) Anwalt: KELLER & PARTNER PATENTANWÄLTE AG; Marktgasse 31, Postfach, CH-3000 Bern 7 (CH).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>

(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING A MODULE OF PHOTOELECTROCHEMICAL CELLS WITH LONG-TERM STABILITY**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES LANGZEITSTABILEN MODULS VON PHOTOELEKTROCHEMISCHEN ZELLEN**(57) Abstract**

Described is a method of manufacturing a module with long-term stability even though it contains a non-heat-resistant material, in particular a photosensitizer. Two glass plates (1, 2) are connected to each other round their edges with an edge-sealing structure made from glass solder. The non-heat-resistant material is subsequently (i.e. after the glass plates have been heat-sealed) pumped into the sealed module through at least one suitably shaped feed aperture (78.1). Selective coating with glass solder enables linear ribs (10.1, 10.2, 10.3, 11.1, 11.2, 11.3) to be produced in order to form spatially discrete chambers. When being joined by heat-sealing, at least one of the glass plates is heated to a temperature in the region of, or above, the transformation temperature of the plate in order to ensure that the plates (1, 2) are levelled or the distance between them is minimized.

(57) Zusammenfassung

Bei einem Verfahren zum Herstellen eines langzeitstabilen Moduls, welches einen nicht-hitzebeständigen Stoff, insbesondere einen Photosensibilisator enthält, werden zwei Glasplatten (1, 2) umfangsseitig mit einer Randversiegelungsstruktur auf der Basis von Glaslot verbunden. Der nicht-hitzebeständige Stoff wird nachträglich (d.h. nach der thermischen Versiegelung der Glasplatten) durch mindestens eine geeignet ausgebildete Einfüllöffnung (78.1) in das versiegelte Modul eingepumpt. Durch eine selektive Beschichtung mit einem Glaslot werden linienförmige Stege (10.1, 10.2, 10.3, 11.1, 11.2, 11.3) zur Schaffung von volumenmässig getrennten Kammern angebracht. Beim Verbinden im Rahmen der thermischen Versiegelung wird mindestens eine der Glasplatten auf eine Temperatur im Bereich der oder über der Transformationstemperatur dieser Glasplatte gebracht, um eine Nivellierung bzw. Minimierung eines gegenseitigen Abstandes der Glasplatten (1, 2) zu erreichen.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zum Herstellen eines langzeitstabilen Moduls von photoelektrochemischen Zellen.

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines langzeitstabilen Moduls, welches einen nicht-hitzebeständigen Stoff, insbesondere einen Sensibilisator enthält, wobei zwei Glasplatten umfangsseitig mit einer Randversiegelungsstruktur auf der Basis von Glaslot verbunden werden und der nicht-hitzebeständige Stoff nach einer thermischen Versiegelung der Glasplatten durch mindestens eine geeignet ausge-

- 2 -

bildete Einfüllöffnung in das versiegelte Modul eingepumpt wird. Weiter betrifft die Erfindung ein nach dem Verfahren hergestelltes langzeitstabiles Modul.

Stand der Technik

Aus der EP 0 333 641 A1 ist z. B. eine regenerative photoelektrochemische Zelle bekannt, bei welcher zwischen zwei Platten aus Glas, Kunststoff oder Metall Leiterbahnen, Elektroden und ein Chromophor eingeschlossen sind. Der Chromophor ist als monomolekulare Schicht auf der Oberfläche eines Metalloxidhalbleiters mit hoher innerer Oberfläche ausgebildet. Zwischen den schichtförmigen Elektroden befindet sich ein Elektrolyt, der für den Ladungsträgertransport verantwortlich ist. Eine solche Solarzelle lässt sich vom Aufbau her mit einer elektrochemischen Batterie (galvanische Zelle) vergleichen, deren eine Elektrode (Photoelektroden-schicht) mit einem das Sonnenlicht absorbierenden, photochemisch aktiven Sensibilisator belegt ist.

Aus der DE-42 25 576 A1 ist ein ganzes Modul bestehend aus mehreren photoelektrochemischen Zellen bekannt. Die Zellen sind intern elektrisch in Reihe geschaltet und werden im wesentlichen durch Abschnitte von transparenten leitenden Schichten (TCO-Schichten), stegartigen Verbindungsleitern und Gegenelektroden miteinander verbunden. Es resultiert eine Art Z-Verschaltung.

Es ist bekannt, dass die in der Zelle eingeschlossenen Schichtmaterialien gegen atmosphärische Einflüsse, insbesondere gegen Wasserdampf und Sauerstoff geschützt werden müs-

- 3 -

sen. Es ist daher unumgänglich, die Zelle gas- bzw. dampfdicht abzuschliessen.

Die US 4,117,210, welche sich ebenfalls mit einer Solarzelle der genannten Art befasst, schlägt vor, den seitlichen Rand mit einem inerten Isolationsmaterial wie z. B. Epoxidharz zu verschliessen. Zu beachten ist natürlich, dass der nicht-hitzebeständige Sensibilisator (z. B. eine metallorganische Verbindung) bei der Herstellung des Randabschlusses nicht verändert oder sogar zerstört wird.

Versuche haben gezeigt, dass Epoxy-Materialien bis heute nicht die gewünschte Langzeitstabilität (in der Grössenordnung von mehreren Jahren) gewährleisten können. Weiter besteht Gefahr, dass sie bei hohen Betriebstemperaturen ausgasen.

Aus der JP 61-252 537 ist ein Verfahren zum Herstellen einer versiegelten Zelle bekannt. Zwei Glasplatten werden mit Elektroden beschichtet und dann entlang des Umfangs mit einem niedrigschmelzenden Glas verbunden. Ein funktionales Hochpolymer-Material und ein Elektrolyt werden durch eine Injektionsöffnung in die Zelle injiziert. Dann wird elektrolitisch ein Polymerfilm auf einer Elektrode abgelagert. Die entladene Elektrolytlösung wird dann ausgepumpt und durch einen Elektrolyten ersetzt, welcher den Polymerfilm nicht angreift. Die Injektionsöffnung wird mit einem Siliconharz verschlossen und mit einem Lot abgedeckt.

Die thermische Versiegelung ist im übrigen auch bei ansteuerbaren Displayzellen (z. B. Flüssigkristallanzeigen) bekannt, wo eine Flüssigkeit zwischen zwei mit Hilfe eines niedrigschmelzenden Glaslots verbundenen Glasplatten eingeschlossen wird (z. B. JP 56-114 922).

Darstellung der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Modul und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Moduls anzugeben, das die in der Praxis unerlässliche Langzeitstabilität in der Grössenordnung von mehreren Jahren aufweist bzw. ermöglicht.

Die erfindungsgemässe Lösung ist durch die Merkmale des Anspruchs 1 definiert. Demzufolge werden die Randversiegelungsstruktur und die Stege durch eine selektive Beschichtung (einer oder beider Glasplatten) auf der Basis von Glaslot hergestellt. Beim nachfolgenden Verbinden der Glasplatten im Rahmen einer thermischen Versiegelung wird mindestens eine der Glasplatten auf oder über die Transformationstemperatur des Glases gebracht. Nach dem Abkühlen der Glasplatten wird der nicht-hitzebeständige Stoff durch mindestens eine geeignet ausgebildete Einfüllöffnung in das versiegelte Modul eingepumpt.

Es genügt nicht, dass die Glasplatten bei einer Temperatur verbunden werden, bei welcher das Glaslot schmilzt. Vielmehr muss die Temperatur so hoch gewählt werden, dass das Glas der Platten plastisch verformbar wird. Erst ab dieser (Transformations-)Temperatur ist es möglich, grössere versiegelte Module mit minimalem und konstantem Plattenabstand herzustellen (Nivellierung der Glasplatten und ggf. Minimierung des Abstandes). Die Glasplatte senkt sich unter dem Eigengewicht ab und passt sich im weichen (d. h. spannungsfreien) Zustand an die andere an. Dadurch wird ermöglicht, dass das Glaslot an jeder Stelle der Randstruktur und der modulinnenseitig angeordneten Stege beide Glasplatten benetzt und diffusionsdicht verbindet. Der Abstand der Glasplatten soll über das ganze Modul hinweg betrachtet konstant

- 5 -

sein (ansonsten die verschiedenen Zellen unterschiedliche elektrische Charakteristiken haben). Zu beachten ist, dass zur Gewährleistung einer Langzeitstabilität ein dichter Randverbund für sich noch nicht ausreicht. Wichtig ist auch, dass das Modul innenseitig in getrennte Kammern unterteilt wird, die ebenfalls gegeneinander dicht sind und unerwünschte elektrochemische Reaktionen bzw. Ausgleichsströme unterbinden (Problem der Elektrolytseparierung).

Durch thermische Versiegelungsverfahren lassen sich viel bessere Diffusionssperren herstellen. Indem der Schichtaufbau des Moduls nicht vor dem Versiegeln fertiggestellt wird, sondern der Versiegelungsschritt in einer Stufe des Herstellungsverfahrens eingeführt wird, in welcher die dafür hohen Temperaturen zulässig sind und die empfindlichen Materialien erst nachher in das Modul eingebracht werden, ist eine Hürde überwunden worden, die der Anwendung guter Versiegelungsverfahren bisher im Wege stand.

Der springende Punkt der Erfindung liegt also darin, dass erst nach dem Versiegeln/Verkapseln des Moduls eine den entsprechenden Stoff (z. B. Sensibilisator, elektrochromer Stoff etc.) enthaltende Lösung eingefüllt wird. Dieses Verfahren bietet gegenüber der bekannten Methode der Sensibilisierung im Tauchbad eine Reihe von entscheidenden produktionstechnischen Vorteilen.

Die erfindungsgemässe Idee lässt sich im übrigen zur Herstellung von beliebig versiegelten Modulen anwenden, die innenseitig mindestens eine nanoporöse Trägerschicht mit einem Adsorbat aufweisen: Das Versiegeln des Moduls wird vor dem Einbringen des Adsorbats durchgeführt und das Adsorbat wird nachträglich durch eine geeignet ausgebildete bzw. angebrachte Einfüllöffnung eingepumpt.

Während im Tauchbad-Verfahren zum Schutz gegen Wasserdampf, Sauerstoff und sonstige unerwünschte Fremdstoffe in einer Schutzgasatmosphäre gearbeitet werden muss (damit sich kein Wasserdampf auf der Schicht niederschlagen kann), entfallen diese aufwendigen Methoden weitgehend, kann doch die empfindliche Sensibilisatorlösung direkt vom Speichertank in das verschlossene (z. B. evakuierte) Modul gepumpt werden. Die Verschmutzungsgefahr (im Sinn einer unerwünschten Fremdstoffadsorption) ist also minimal. Weiter kann auf diese Weise sehr sparsam mit der Sensibilisatorlösung umgegangen werden.

Die Dicke des Moduls ist also sehr viel kleiner als dessen Querabmessungen. Das Verfahren findet typischerweise Anwendung auf Module, bei denen die Dicke der Modulwände viel grösser als die Dicke des schichtförmigen Modulinnenraums ist. Vorzugsweise werden die Platten in einem Abstand von weniger als 100 μm durch die Stege verbunden.

Typischerweise erfolgt die thermische Versiegelung im temperaturstabilisierten Ofen. Beim Zusammenfügen der Platten kann zusätzlich mechanischer Druck angewendet werden.

Vorzugsweise wird ein Glas mit einer Transformationstemperatur im Bereich von 550–580 °C verwendet. Die Versiegelungstemperatur liegt z. B. im Bereich von 600–700 °C.

Durch die Erfindung wird es möglich, zwei grossflächige Einzelplatten in präzisiertem Abstand zueinander zu verbinden, auch wenn sie ursprünglich mit Unebenheiten behaftet waren. Aufgrund der kleinen Abstände kommt mit dem aufgeschmolzenen Glaslot eine Kapillarkraft zur Wirkung, die die Platten in einen gleichmässigen Abstand von z. B. 20 μm bringt. Weiter ist im Bereich der Transformationstemperatur ein gezieltes

- 7 -

Formen bzw. Krümmen der Platten möglich. Dies ist interessant für fahrzeugtechnische und architektonische Anwendungen (sphärisch, zylindrisch oder beliebig gekrümmte Module).

Die Glaslot-Technik ist den auf organischen oder anorganischen Polymerisationen oder organisch-anorganischen Copolymerisationen beruhenden Klebverfahren hinsichtlich Langzeitstabilität, Gasdichtigkeit und Dampfdichtigkeit überlegen. Auch die thermische Stabilität ist weitaus besser, kann es doch bei Klebstoffen auf Polymerbasis bereits ab Temperaturen unter 100 °C zu Ausgas- oder Zersetzungerscheinungen kommen. Eine hermetisch geschlossene Anordnung ist für die Lebensdauer von photoelektrochemischen Solarmodulen, elektrochromen Modulen u. dgl. von grösster Bedeutung.

Es ist bekannt, dass die Photostabilität von photoelektrochemischen Solarmodulen stark durch die Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff im Elektrolyt bzw. im organischen Leiter und in den Elektroden herabgesetzt werden kann. Das erfindungsgemässe Versiegelungsverfahren gestattet es, bei der Sensibilisierung bzw. Aktivierung mit sehr kleinen, geschlossenen Volumina zu arbeiten. Auch die Reinheit der kleinen, in die Module einzufüllenden Lösungsvolumina kann (prozentual gemessen) geringer sein als diejenige eines grossen Tauchbades, ohne dass dadurch der Anteil von unerwünschterweise adsorbierten Fremdstoffen höher wäre.

Für die grosstechnische Produktion ist dies ein wichtiger Vorteil.

Durch das vorgeschaltete Versiegeln bei hohen Temperaturen wird die Readsorption von Wasserdampf und anderen möglicherweise schädlichen Gasen oder Aerosolen in der hochporösen

Halbleiterschicht (Trägerschicht) verhindert. Die genannte unerwünschte Adsorption findet bei den bekannten Verfahren beim Abkühlen der gesinterten Photoelektrodenschicht an Luft und der anschliessenden Sensibilisierung in einem Tauchbad unweigerlich statt. Die bei hohen Temperaturen versiegelten erfindungsgemässen Module sind durch die thermische Ausgasung bzw. Abspaltung von Wasser und Hydroxidgruppen nach der Versiegelung vollkommen wasserfrei. Die Module können vor dem Befüllen mit der Sensibilisatorlösung beliebig lang verschlossen gelagert werden und müssen nicht unter Schutzgas aufbewahrt werden.

Die Wasser- und Fremdstoffanteile im System können daher mit der vorliegenden Erfindung ohne grossen produktionstechnischen Aufwand (d. h. weitgehend ohne Schutzgasatmosphäre) sehr gering gehalten werden.

Die Stege erhöhen die mechanische Stabilität des gesamten Moduls und erleichtern das blasenfreie Einfüllen der Sensibilisatorlösung bzw. eines Elektrolyten. Sie haben auch eine Bedeutung für die elektrische Funktion des Moduls.

Unter Beleuchtung kommt es zu räumlichen Gradienten im photoelektrochemischen Potential der Farbstoffzelle. Tritt ein Gradient nicht nur wie erwünscht senkrecht zu den sich gegenüberliegenden Elektroden auf, sondern auch parallel zu den Elektrodenflächen, so führt dies zu Parallelströmen in den Elektroden und daraus bedingt zur langsamen räumlichen Separierung des Redoxpaares in der Farbstoffzelle (Elektrolyse). Ein solcher Vorgang kann bis zu einer vollständigen Separierung des Redoxpaares führen und zieht in jedem Fall eine starke Veränderung der Charakteristik (insbesondere des Photostroms) der Zelle nach sich. Bei elektrischer Reihenschaltung mehrerer Zellen in einem Modul mit durchgehenden

- 9 -

Elektrolyten entstehen starke photoelektrochemische Gradienten. Dem kann durch eine interne Unterteilung des Moduls mit entsprechend getrennten Elektrolyten entgegengewirkt werden.

Mit Vorteil sind die Stege linienförmig angebracht zur Aufteilung des Modulinnenraums in streifenförmige Kammern. Selbstverständlich sind auch andere Kammerformen (z. B. Quadrate, Waben, Kreise) möglich.

Vorzugsweise haben die Stege eine Breite von 0,1–5 mm und einen gegenseitigen Abstand von 5–50 mm. Die Stege sind vorzugsweise aus demselben (oder einem geeignet modifizierten) Material wie das zur Versiegelung verwendete. Eine Mehrzahl von linienförmigen Stegen schafft auch eine mechanisch feste Verbindung zwischen den Platten. Die Stege können mit Hilfe eines Siebdruckverfahrens auf die Platten aufgebracht und (z. B. zusammen mit gleichartig aufgebrachten Elektroden- und Trägerschichten) vor dem thermischen Versiegeln gesintert werden. Die Sinterung findet – z. B. abhängig vom verwendeten Glaslot – bei einer Temperatur im Bereich von 400–650 °C, insbesondere unterhalb von 600 °C statt.

Sowohl die Stege als auch alle übrigen Schichten können mit irgendeinem Druckverfahren aufgebracht werden (z. B. Inkjetdruck, Tiefdruck). Zu erwähnen sind die aus der Leiterplattenherstellung bekannten Verfahren.

Zur Anpassung und Optimierung der thermischen, mechanischen, chemischen und rheologischen Eigenschaften des Glaskörpers der Lote an die Eigenschaften der Substratoberfläche (z. B. Glas, leitfähig beschichtetes Glas o. dgl.) kann die Zusammensetzung des Glaslotes beim Aufschmelzprozess durch geeignete oxidische Zuschläge wie B_2O_3 , PbO , Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , SiO_2 , V_2O_5 , ZnO , Sb_2O_3 , TiO_2 und In_2O_3 in Form kleiner

- 10 -

Teilchen $< 1 \mu\text{m}$ bei Volumenanteilen $< 30 \%$ verändert werden. So lassen sich auch die Grenzflächeneigenschaften und die Adhäsion günstig beeinflussen. Die Zuschläge werden z. B. im Rahmen des Siebdruckverfahrens eingebracht. Bei den Zuschlägen handelt es sich nicht etwa um chemische Bestandteile, die bereits im Glaslot enthalten sind, sondern um nachträglich zugefügte feinstkörnige Materialien.

Die erwähnten oxidischen Zusätze sind mit Vorteil in der Grössenordnung von einigen Nanometern ($< 100 \text{ nm}$, insbesondere im Bereich von ca. 10 nm) und haben eine sehr grosse spezifische Oberfläche. Sie können hydrophob oder hydrophil gemacht werden. Solche Teilchen können z. B. durch ein kontinuierliches Flammenhydrolyseverfahren (continuous flame hydrolysis) erzeugt werden. Sie können in der kristallographischen Röntgenanalyse eine amorphe Struktur zeigen.

Je nach Art und (schaltungstechnischer) Ausführung des Moduls können bestimmte Stege aus einem isolierenden Material (insbesondere Glaslot) als Matrix und einem darin eingelagerten leitfähigen Füllmaterial hergestellt werden. Der Füllmaterialanteil ist vorzugsweise kleiner als $70 \text{ Vol-}\%$. Die Korngrösse sollte entsprechend der Grösse des Stegquerschnittes gewählt sein und $50 \mu\text{m}$ nicht überschreiten. Es ist klar, dass die Füllstoffe thermisch resistent sein müssen. Für Glaslote kommen z. B. Pigmente aus Glimmer, Titandioxid, Zirkondioxid, Siliciumdioxid, Graphit, Russ, fluor- oder antimondotiertes Zinnoxid, Metall (z. B. Titan, Aluminium) und Titannitrid in Frage. Die Pigmente sollten natürlich sehr viel kleiner sein, als die kleinste Querschnittsabmessung des Steges. Bei einem Plattenabstand von z. B. $10\text{--}30 \mu\text{m}$ sind die Füllpartikel typischerweise kleiner als $1 \mu\text{m}$.

Gemäss einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform werden

- 11 -

die Stege mit lichtstreuenden Füllpartikeln versehen. Diese Partikel können zugleich leitfähig sein wie oben beschrieben. Das auf die Stege auftreffende Licht wird über Totalreflexionen im Glasaufbau in den danebenliegenden photoaktiven Bereich des Moduls eingekoppelt, was - im Vergleich zur Verwendung von transparenten Stegmaterialien - eine Verbesserung der Lichtausbeute zur Folge hat.

Zur Herstellung der Stege dienen stabile Glaslote, kristallisierende Glaslote oder Composit-Glaslote. Die Glaslote sollten einen Ausdehnungskoeffizienten (thermal expansion coefficient) haben, der etwas unterhalb desjenigen der zu verlötenden Gläser liegt.

Eine weitere Funktion der Stege kann darin bestehen, dass sie aus einem elektrochemisch resistenten Material hergestellt werden und als Schutz gegen Korrosion deckend auf bestimmte Schichtstrukturen (z. B. Leiterbahnen) gesetzt werden. In diesem Sinn werden z. B. unter den Stegen metallische Leiterbahnen (Ag-Leiterbahnen) zur Ableitung des Photostroms und/oder zur Herstellung von elektrischen Kontakten angeordnet.

Typischerweise sind die Platten vor dem Aufbringen der Leiterbahnen, Elektroden und Stege ganzflächig mit einer (teil) transparenten leitfähigen Schicht (z. B. aus fluordotiertem Zinnoxid) versehen worden (TCO-Schicht). (Solche Glasplatten sind im Handel erhältlich.) Die transparente leitfähige Schicht wird entsprechend der durch die Stege vorgezeichneten Unterteilung des Modulinnenraums selbst in streifenförmige Bereiche unterteilt. Dies kann z. B. durch Ritzen oder Ätzen geschehen. Zusätzlich ist es von Vorteil, wenn auch die länglichen streifenförmigen Bereiche (bezüglich der Längsrichtung) in einzelne Abschnitte bzw. Teilflächen un-

terteilt werden. Zur Trennung der Teilflächen genügt ein Spalt von z. B. 1 mm. Auf eine derart vorbereitete Platte werden die Stege in Form einer Glaslot-Paste aufgebracht. Das Glaslot resp. die Paste ist dabei nicht mit leitfähigen Partikeln versetzt. Die nachträgliche erfindungsgemässe thermische Versiegelung bei einer Temperatur von mehr als 550 °C, insbesondere mehr als 600 °C, führt überraschenderweise dazu, dass die (gemäss einer bevorzugten Ausführungsform transparenten) Stege trotzdem eine leitfähige Verbindung der einander gegenüberliegenden beabstandeten Platten bilden. Die in dieser Weise gebildeten niedrigen Kontaktübergangswiderstände sind möglicherweise auf ein Aufschwimmen und gegenseitiges Kontaktieren der Zinnoxidbeschichtungen im Glaslot zurückzuführen. Dabei wird die Leitfähigkeit der fluordotierten Zinnoxidbeschichtung unter dem Flächenkontakt nur geringfügig durch chemische Wechselwirkungen mit dem Glaslot vermindert. Versuche haben gezeigt, dass dazu Abstände zwischen den Platten von weniger als 30 µm, insbesondere 25 µm und weniger erforderlich sind. Diese Art der elektrischen Verbindung zwischen den Platten stellt ein produktionstechnisch besonders einfaches Verfahren zur Herstellung von reihenverschalteten (z. B. Z-verschalteten) Modulen dar.

Zum Verlöten der Platten entlang vorgewählter Linien kann es u. U. auch genügen, die Oberfläche mit einem Laser lokal aufzuschmelzen. U. U. kann auf das Auftragen von Glaslot sogar verzichtet werden.

Aus den obigen Erläuterungen ergibt sich, dass die Stege eine Reihe von unterschiedlichen Funktionen wahrnehmen können (aber nicht müssen): Versiegelung des Modulinnenraums; Erhöhung der mechanischen Stabilität des Moduls; zusätzliche Einkopplung von Licht in die photoaktive Schicht; Erleichte-

rung des blasenfreien Einfüllens; elektrische Verbindung zwischen den auf verschiedenen Platten aufgebrachten Elektroden; gegenseitige Isolierung von Einzelkammern des Moduls; Diffusionssperre gegen potentialbedingte Drift- bzw. Separierungsprobleme; Korrosionsschutz (z. B. für Leiterbahnen).

Allgemein gilt, dass zur Erzielung eines kleinen Serienwiderstandes im Elektrolyt (bzw. im organischen Leiter eines elektrochromen Moduls) ein möglichst geringer Abstand zwischen den Elektroden erforderlich ist. Für den Fall, dass beide Elektrodenbeschichtungen auf Gläsern aufgebracht sind, ist es mit dem vorgeschlagenen Verfahren möglich, bei Temperaturen, die leicht oberhalb der Transformationstemperatur der Gläser liegen, zu versiegeln. Es findet dann aufgrund des Abbaus der Glasspannung eine Nivellierung der Gläser und damit der Elektroden aufeinander statt. Der Nivellierungseffekt kann durch einen mechanischen Druck von aussen auf die Gläser noch verstärkt werden. Bei der Verwendung von Glasloten als Material der Stege bestehen zusätzlich nach dem Aufschmelzen der Lote und der flüssigen Verbindung zur gegenüberliegenden Kontaktstelle noch starke Kapillarkräfte, die eine weitere Nivellierung der Elektroden bewirken. Es ist mit dem vorgeschlagenen Verfahren daher möglich, eine Nivellierung der Elektroden im μm -Bereich über grosse Flächen (von z. B. 1 m^2) mit unpolierten Floatgläsern zu erzielen. Eine solche präzise Nivellierung über grosse Flächen ist mit Niedertemperatur-Klebertechniken nur mit sehr teuren Spezialgläsern möglich.

Wie bereits eingangs erwähnt, kann vor dem thermischen Versiegeln innenseitig des Moduls eine nanoporöse Schicht angebracht werden, deren effektive innere Oberfläche mindestens einem Faktor 100, insbesondere einem Faktor 500 und mehr

entspricht. Auf dieser Schicht wird nach dem Versiegeln des Moduls der in gelöster oder geeignet dispergierten Form eingeführte Sensibilisator deponiert. Die nanoporöse Schicht besteht z. B. aus einem halbleitenden, möglichst transparenten Material (z. B. Titandioxid) mit sehr hoher interner Oberfläche, um eine möglichst grosse Menge an Sensibilisator zu adsorbieren. Als Sensibilisator kann z. B. ein metallorganischer Farbstoff verwendet werden. Es können jedoch auch rein organische Farbstoffe oder stark absorbierende Halbleitercluster ("Quantum Dots") eingesetzt werden.

Der Sensibilisator (= Adsorbat) wird z. B. in Form einer kolloiden Lösung in das Modul eingepumpt. Denkbar ist auch das Einpumpen in Form einer übersättigten Lösung. Um das Einpumpen und das Verteilen im schichtförmigen Modulinnenraum zu erleichtern, können (modulinnenseitig) Drainagekanäle vorgesehen werden, welche vorzugsweise einen Querschnitt von nicht mehr als 0,5 mm x 0,5 mm haben. Bedingt durch die Kapillarkräfte wird die eingepumpte Lösung schnell verteilt. Die Drainagekanäle können z. B. mechanisch (fräsen, sandstrahlen), chemisch (durch ätzen) oder physikalisch (z. B. durch Laserstrahlung) erzeugt werden.

Beispielsweise können die mit einer transparenten leitfähigen Schicht versehenen Glasplatten im Siebdruckverfahren mit einer Maske versehen und die von der Maske freigelassenen Stellen geätzt oder gesandstrahlt werden.

Die Drainagekanäle können auch zur Stabilisierung des Moduls (insbesondere zur Trennung des Elektrolyten von den Stegen) beitragen. Dies ist dann der Fall, wenn die nanoporöse Schicht (in deren Bereich im Endeffekt der Elektrolyt erforderlich und gewünscht ist) durch die Drainagekanäle von den Stegen resp. von anderen Zellen getrennt ist und wenn die

- 15 -

Elektrolytmenge gerade so bemessen ist, dass sie ausreicht, um den kapillaren Zwischenraum zwischen der nanoporösen Schicht und der Gegenelektrode auszufüllen. Die Dicke der Kammern (d. h. der Abstand zwischen nanoporöser Schicht und Gegenelektrode) ist beträchtlich kleiner als die Querabmessung der Drainagekanäle. Der Elektrolyt wird also durch die Kapillarkräfte in den "elektrisch aktiven" Bereich der photoelektrochemischen Zelle gezogen.

Vor dem Versiegeln werden zudem innenseitig des Moduls Leiterbahnen und Elektroden in Dünnschichttechnik angebracht, wobei vorzugsweise Drainagekanäle und Leiterbahnen bzw. Elektroden derart aufeinander ausgerichtet werden, dass die Drainagekanäle an den gewünschten Stellen zusätzlich als isolierende Trennbereiche wirken (mechanische Unterbrechung der elektrisch leitfähigen Beschichtung der Platten).

Die Gegenelektrode kann entweder auf der (u. U. mit einer dünnen Katalysatorschicht belegten) elektrisch leitfähigen (oder elektrisch leitfähig beschichteten) Rückabdeckung (zumeist Glas) angeordnet sein, oder aber - in einem einseitigen Schichtaufbau - durch einen elektrisch isolierenden porösen Spacer (Abstandsschicht) von der Photoelektrode getrennt sein. Für den Ladungstransport zwischen den Elektroden kann entweder ein flüssiger Elektrolyt (z. B. mit einem Iod/Iodid-Redoxpaar), ein Feststoff- oder Gelelektrolyt oder ein aus einer flüssigen Phase polymerisierter organischer (oder teilorganischer) Leiter eingesetzt werden. Die Elektrodenbeschichtungen können über Sieb- oder andere Druckverfahren aufgebracht werden. Anschliessend folgt eine Verfestigung durch thermisches Sintern bei z. B. 300-550 °C. Falls das Glaslot erst nach dem Sintern aufgebracht wird, kann die Sinterung sogar bei Temperaturen über 550 °C erfolgen.

- 16 -

Eine besonders bevorzugte Möglichkeit zum Einbringen eines Adsorbats (Sensibilisator, elektrochromer Stoff) in eine nanoporöse Schicht zeichnet sich dadurch aus, dass das Adsorbat in Form stabilisierter Kolloide in einem Lösungsmittel dispergiert wird und ein im wesentlichen die von der nanoporösen Schicht zu adsorbierende Menge des Adsorbat enthaltendes Volumen des Lösungsmittels auf die nanoporöse Schicht gebracht wird, um die zeitverzögerte Adsorption des Adsorbats zu ermöglichen.

Auf diese Weise kann die gewünschte Menge der Lösung zunächst vollständig in das Modul eingepumpt und dort verteilt werden, bevor die Abscheidung auf der nanoporösen Schicht beginnt. Bei diesem Verfahren wird im wesentlichen das dem Modulvolumen entsprechende Lösungsmittelvolumen als Transportmedium eingesetzt. Es sind jedoch auch Varianten denkbar, bei welchen ein viel grösseres Lösungsvolumen durch das Modul hindurchgepumpt wird ("kontinuierliches Befüllen"). In beiden Fällen muss nachher das entladene Lösungsmittel ausgepumpt und durch den Elektrolyt ersetzt werden. Zur Eliminierung unerwünschter Lösungsreste kann eine Trocknungsspülung bzw. Vakuumtrocknung zwischengeschaltet werden.

Die zeitverzögerte Adsorption kann durch Erstellen einer Kolloidlösung erreicht werden. Indem mit Kolloiden gearbeitet wird, kann das Adsorbat in einer Menge in der Lösung transportiert werden, die die Sättigungsgrenze einer molaren Lösung um ein Vielfaches übersteigt. Die Stabilisierung der Kolloide setzt voraus, dass die Löslichkeit der Adsorbatmoleküle im Lösungsmittel relativ klein ist (z. B. $< 10^{-4}$ mol/l). Die einzelnen Moleküle gehen also nur sehr langsam bzw. schlecht in Lösung. Andererseits werden die Moleküle auf der nanoporösen Schicht sehr schnell aufgenommen. Die erfindungsgemässe Zeitverzögerung bedeutet also, dass die

- 17 -

Zeit, die gebraucht wird, um die kolloidale Lösung auf der zu beschichtenden Oberfläche (z. B. in einer versiegelten elektrochemischen Zelle) zu verteilen, vernachlässigbar klein gegenüber der Zeit ist, innerhalb welcher ein wesentlicher Teil der Kolloide aufgelöst wird.

Die Adsorption des Adsorbats kann je nach gewählter Stabilisierung durch Einstrahlung von Destabilisierungsenergie (Wärmestrahlung, Laserstrahlung, Ultraschall o. dgl.) oder Anlegen einer elektrischen Spannung gezielt initiiert werden, sobald die kolloide Lösung gleichmässig auf der nanoporösen Schicht verteilt ist. Mit Vorteil wird das Adsorbat durch Coadsorbate stabilisiert resp. mikroverkapselt.

Das Lösungsmittel soll durch die Destabilisierungsenergie nicht zum Verdunsten gebracht werden. Vielmehr geht es um das Transferieren des Adsorbats auf die nanoporöse Schicht.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform zeichnet sich dadurch aus, dass als Lösungsmittel für Sensibilisatorpigmente oder sonstige nanodisperse Stoffe der ohnehin in das Modul einzuführende Elektrolyt gewählt wird. D. h. Sensibilisator und Elektrolyt können in einem Schritt eingefüllt werden. Das Modul kann vorübergehend versiegelt und zwischengelagert werden, bis der Sensibilisator von der nanoporösen Schicht adsorbiert ist. Es handelt sich in einem gewissen Sinn um eine "diskontinuierliche Variante". Hier kann es erforderlich oder vorteilhaft sein, im Modul, aber ausserhalb der Modulkammern und nur mit diesen verbundene Reservoir-Bereiche vorzusehen. Die Reservoir-Bereiche können als breite, tiefe Drainagerinnen ausgeführt werden. Die Beladung der nanoporösen Schicht mit dem Sensibilisator erfolgt aufgrund des Konzentrationsgefälles durch langsame Diffusion aus den Reservoir-Bereichen in die Modulkammern hinein. Das Verhält-

nis von Reservoir-Volumen zu Sensibilisatorkonzentration und Modulkammerlänge wird zweckmässigerweise so gewählt, dass die Elektrolytlösung nach Beendigung des Beladevorgangs möglichst sensibilisatorfrei ist. Die Reservoir-Bereiche können nach einer bestimmten Zeit wieder ausgepumpt und mit einem chemisch inerten Füllstoff gefüllt werden.

Eine Variante des Einschnitt-Verfahrens stellt seine Wiederholung dar. D. h. eine kolloide Lösung wird in die PEC-Zelle eingepumpt, durch Einstrahlung von Destabilisierungsenergie entladen und ausgepumpt, wobei dieser Ablauf mehrmals wiederholt wird.

Der im Reservoir-Bereich und in den Drainagekanälen der Modulkammern verbliebene Elektrolyt kann nach Abschluss der Modulaktivierung weggepumpt und/oder durch eine Dichtungsmasse (z. B. ein auf Siliconbasis beruhender Epoxidharz oder ein Siliconoel) oder durch ein Schutzgas (Argon, Stickstoff etc.) teilweise oder ganz ersetzt werden.

Aus folgenden Gründen ist die Verwendung einer stabilisierten Kolloidlösung mit gezielter Destabilisierung gegenüber einer gesättigten bzw. übersättigten Lösung von Vorteil.

Bei der Einfärbung der Photoelektrode mit Sensibilisator wird zur Erzielung eines Adsorptionsgleichgewichts mit sehr hoher Bindungskonstante eine Chemisorption des Sensibilisators auf der Oberfläche angestrebt. Dies kann bei der Sensibilisierung von verschlossenen Modulen u. U. zu einer nicht homogenen Einfärbung führen.

Bei hochkonzentriert gelösten oder auch übersättigten Lösungen kommt es beim passiven, durch die in den Modulkammern herrschenden Kapillarkräfte bewirkten Einfließen der Sensi-

bilisatorlösung zu einer raschen Adsorption auf nur einem Teil der Photoelektrode und dem Abfliessen von sensibilisatorfreiem Lösungsmittel (chromatographischer Effekt). Zum gleichmässigen Einfärben ist es dann nötig, durch wiederholtes Durchpumpen der Lösung einen aktiven Stofftransport des Sensibilisators durch das Modul hindurch zu erzwingen.

Als Sensibilisierungs- oder Aktivierungslösung wird eine kolloid-disperse Lösung bezeichnet, in der der Sensibilisator oder der elektrochrom aktive Stoff stabilisiert wird. Dies kann durch ionische und nicht-ionische Detergentien oder amphiphile Stoffe und Stabilisierungshilfsmittel, wie Fettsäuren oder Fettsäure-Derivate, Alkyl- oder Arylschwefelsäureester, Alkyl- oder Arylsulfonsäure-Derivate, Alkoholethersulfate, Phosphor- oder Phosphorsäure-Derivate, Alkohole oder Polyole, Salze mit Kationen der Klassen Tetraalkylammonium, Alkylimidazolium, Piperazinium und Tetraalkylphosphonium, Sulfobetaine, Phospho- oder Phosphonatobetaine, teil- oder perfluorierte Kohlenwasserstoffe oder derivatisierte Siloxane mit endständigen reaktiven oder ionophoren Gruppen erreicht werden. Der stabilisierte Sensibilisator kann neben anderen, zur elektrochemischen Aktivierung, wie Redoxmediatoren und pH-Puffersubstanzen benötigten Substanzen, vorliegen.

Durch spezifische Grenzflächenwechselwirkungen zwischen Sensibilisator (resp. elektrochrom aktivierbarem Stoff) und anderen, oben genannten Substanzen wird zunächst die Chemisorption des Sensibilisators resp. elektrochrom aktivierbaren Stoffes auf der nanoporösen Schicht verhindert bzw. zeitlich stark verzögert. Das erlaubt - wie bereits weiter oben erwähnt - die Befüllung der Module, ohne dass dabei eine momentane Adsorption des Sensibilisators (resp. elektrochrom aktivierbaren Stoffes) eintritt. Durch langsame Dif-

- 20 -

fusion, gezielte Einstrahlung von Destabilisierungsenergie oder Anlegen einer elektrischen Spannung wird die Chemisorption des Sensibilisators ermöglicht. Die Detergentien und Stabilisierungshilfsmittel können dabei gleichzeitig als elektrochemisch funktionelle auxiliäre Coadsorbate wirken. Der Stofftransport erfolgt dabei aus dem schichtförmigen Modulinnenraum auf die nanoporöse Schicht (Photoelektrode). Im Modulvolumen bleiben die zur Herstellung eines elektrochemischen Kontaktes notwendigen Komponenten wie etwa der Redoxmediator zurück, sodass das Modul in einem einzigen Schritt ("diskontinuierlich") aktiviert werden kann.

Aus der bisherigen Darstellung des Herstellungsverfahrens ergeben sich diverse konstruktive Merkmale des Moduls selbst. Der schaltungsmässige Aufbau bzw. die geometrische Anordnung kann in an sich bekannter Weise ausgeführt sein. Wird das Modul durch Stege in eine regelmässig angeordnete zweidimensionale Anordnung von Kammern aufgeteilt, dann ist es vorteilhaft, eine Kombination von Z- und P-Verschaltung zu wählen. Die Kammern können z. B. spaltenweise P-verschaltet und zeilenweise Z-verschaltet sein. Bei kleineren Modulen können auch reine Z- bzw. P-Verschaltungen zweckdienlich sein.

Weitere vorteilhafte Ausführungsformen und Merkmalskombinationen ergeben sich aus der anschliessenden Detailbeschreibung und der Gesamtheit der Patentansprüche.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Die zur Erläuterung der Ausführungsbeispiele verwendeten Zeichnungen zeigen:

- Fig. 1a-g eine schematische Darstellung der wichtigsten Verfahrensschritte zur Herstellung eines erfindungsgemässen photoelektrochemischen Moduls;
- Fig. 2 eine schematische Darstellung eines Moduls im Querschnitt, welche mehrere Z-verschaltete und mit Drainagekanälen versehene Kammern aufweist;
- Fig. 3 eine schematische Darstellung eines Schnitts durch ein Modul mit einseitiger Z-Verschaltung;
- Fig. 4 eine schematische Darstellung eines Schnitts durch ein Modul mit P-Verschaltung;
- Fig. 5 eine schematische Darstellung eines Schnitts durch ein Modul mit einseitiger P-Verschaltung und beidseitigem Abgriff;
- Fig. 6 eine schematische Darstellung eines Schnitts durch ein Modul mit W-Verschaltung;
- Fig. 7 eine schematische Darstellung einer Draufsicht auf ein Modul mit kombinierter Z- und P-Verschaltung;
- Fig. 8 eine schematische perspektivische Darstellung des Ausschnitts A-A gemäss Fig. 7;

- Fig. 9 eine schematische perspektivische Darstellung des Ausschnitts B-B gemäss Fig. 8;
- Fig. 10 eine schematische Darstellung eines spannungsverschalteten Moduls in der Draufsicht;
- Fig. 11 eine schematische Darstellung einer erfindungsgemässen Unterteilung der transparenten leitenden Schicht innerhalb der Zellen.

Grundsätzlich sind in den verschiedenen Figuren gleiche Teile stets mit gleichen Bezugszeichen versehen.

Wege zur Ausführung der Erfindung

Fig. 1a-g zeigt schematisch die wichtigsten Verfahrensschritte zum Herstellen eines photoelektrochemischen Moduls (PEC-Modul).

Ausgangspunkt stellen zwei mit einer TCO-Schicht 3, 4 (TCO = Transparent Conductive Oxide) versehene Glasplatten 1, 2 dar. Ein Beispiel für eine TCO-Schicht 3, 4 ist ein pyrolytisch aufgebrachtes, fluordotiertes Zinnoxid einer Dicke von z. B. 0,1-1,0 μm . Die Glasplatten 1, 2 haben z. B. eine Dicke von 1-6 mm. Sie stellen Wände der PEC-Module dar.

Zunächst werden nun gemäss einer bevorzugten Ausführungsform Drainagekanäle 7.1, 7.2, 7.3 resp. 8.1, 8.2, 8.3 angebracht. In Fig. 1a ist schematisch angedeutet, dass auf die TCO-Schichten 3, 4 geeignete Masken 5, 6 aufgebracht werden. Durch anschliessendes Sandstrahlen entstehen an den von den Masken 5, 6 nicht abgedeckten Stellen die gewünschten Drainagekanäle 7.1, ..., 7.3 resp. 8.1, ..., 8.3 (Fig. 1b). Dann werden die Masken 5, 6 wieder entfernt (Fig. 1c). Die Drainagekanäle haben eine Breite und eine Tiefe von vorzugsweise jeweils weniger als 0,5 mm. Sie sind in einem Abstand von z. B. 5 mm angeordnet.

Nun wird die eigentliche Schaltungsstruktur aufgebaut (Fig. 1d). Im Siebdruckverfahren werden z. B. Stege 10.1, 10.2, 10.3 resp. 11.1, 11.2, 11.3 unmittelbar neben den Drainagekanälen 7.1, ..., 7.3 resp. 8.1, ..., 8.3 aufgebracht. Sie haben z. B. je einen leitenden Bereich 15.1, 15.2, 15.3 resp. 16.1, 16.2, 16.3 in der Mitte. Neben den Stegen 10.1, ..., 10.3 resp. 11.1, ..., 11.3 werden eine nanoporöse Schicht 9.1, 9.2, 9.3 (z. B. eine TiO_2 -Schicht und eine Ge-

- 24 -

genelektrodenbeschichtung 14.1, 14.2, 14.3 aufgebracht. Dies geschieht z. B. mit Siebdruckverfahren. Die Stege 10.1, ..., 10.3, 11.1, ..., 11.3, die nanoporöse Schicht 9.1, ..., 9.3 und die Gegenelektrodenbeschichtung 14.1, ..., 14.3 werden z. B. bei ca. 550 °C in an sich bekannter Weise gesintert.

Im nächsten Schritt (Fig. 1e) werden die beiden Glasplatten 1, 2 mit den beschichteten Seiten gegeneinander gelegt. Die Stege 10.1, ..., 10.3 der einen Glasplatte 1 kommen dabei auf die Stege 11.1, ..., 11.3 der anderen Glasplatte 2 zu liegen. Nun werden die beiden Glasplatten 1, 2 bei einer Temperatur von mehr als 500 °C (z. B. bei etwa 650 °C) verbunden. Die zu einem wesentlichen Teil aus Glaslot bestehenden Stege 10.1, ..., 10.3, 11.1, ..., 11.3 schmelzen auf und bilden eine durchgehende Verbindungsbrücke. Die leitenden Bereiche 15.1 und 16.1 resp. 15.2 und 16.2 resp. 15.3 und 16.3 bilden einen durchgehenden Kontakt zwischen den beiden Glasplatten 1 und 2.

Beim Verlöten der Glasplatten 1, 2 werden eine Mehrzahl von getrennten Kammern 12.1, 12.2, ... gebildet. Sie werden im nächsten Schritt (Fig. 1f) mit einer molekulardispersen oder kolloiden Lösung 13 vollgepumpt. Die Lösung 13 kann die zur Aktivierung bzw. Sensibilisierung des Moduls erforderlichen Farbstoffpartikel in mikroverkapselter Form enthalten. Sobald die Lösung 13 im gesamten Modulinnenraum verteilt ist, wird die kolloide Lösung z. B. durch Einstrahlen von Licht destabilisiert, so dass sich die Farbstoffpartikel auf der nanoporösen Schicht 9.1, ..., 9.3 ablagern können. Der mikroverkapselte Farbstoff kann durch Chemi- oder Physisorption auf der grossen Oberfläche der nanoporösen Schicht adsorbiert und durch Diffusionsprozesse als monomolekulare Schicht auf der Oberfläche verteilt werden.

Das entladene Lösungsmittel kann nun aus dem Modul ausgepumpt werden, um einer Elektrolytlösung Platz zu machen. Die Elektrolytlösung kann in den Kammern 12.1, 12.2 in flüssiger, gelierter oder fester Form eingeschlossen werden. Die Einfüllöffnungen können dann versiegelt werden. Die Gelierung resp. Verfestigung kann auf einer induzierten Polymerisationsreaktion beruhen (Erwärmung, Bestrahlung). Die Polymerisation kann durch Maskierung selektiv auf die einzelnen Kammern (bzw. Zellenbereiche) beschränkt werden. Gewünschtenfalls können nicht-polymerisierte oder sonstige Reste der Elektrolytlösung vor der Versiegelung aus dem Modul ausgepumpt und durch einen chemisch inerten Füllstoff (Edelgas, Silicon) ersetzt werden.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die kolloide Lösung zugleich als Elektrolyt verwendet werden kann. Es entfällt dann das Auspumpen des Lösungsmittels und das nachträgliche Einpumpen des Elektrolyten. Es handelt sich quasi um ein "1-Schritt-Verfahren" (Elektrolyt und Farbstoff werden in einem Schritt eingebracht).

Fig. 2 zeigt das gemäss dem beschriebenen Verfahren hergestellte PEC-Modul. Die beiden Glasplatten 1 und 2 befinden sich in einem gegenseitigen Abstand von z. B. 20 μm . Das Modul ist in eine Mehrzahl von gleichartigen Kammern 12.1, 12.2, ... aufgeteilt. Jede Kammer hat z. B. eine Breite von 3 mm. Gegeneinander sind sie durch Stege aus Glaslot abgetrennt. Die Drainagekanäle 7.1, ..., 7.3 resp. 8.1, ..., 8.3 unterteilen die TCO-Schichten 3, 4 in gewünschter Weise (d. h. entsprechend den Kammern) in elektrisch isolierte Teilbereiche.

Im vorliegenden Beispiel weist jeder Steg einen zentralen leitenden Bereich 17.2 und zwei diesen abdeckende isolieren-

- 26 -

de Bereiche 17.1 und 17.3 auf. Der leitende Bereich 17.2 verbindet die TCO-Schicht 3 der einen Glasplatte 1 mit der TCO-Schicht 4 (der benachbarten Kammer bzw. Zelle) der zweiten Glasplatte 2. Die Photoelektrode (9.4) der einen Kammer wird so elektrisch mit der Gegenelektrode (14.3) der anderen Kammer verbunden, was insgesamt zu einer Serienschaltung der einzelnen Kammern 12.1, 12.2, ... führt. Die in Fig. 2 gezeigte Verschaltung des Moduls wird aus offensichtlichen Gründen als Z-Verschaltung bezeichnet.

Die Drainagekanäle 7.1, ..., 7.3 und 8.1, ..., 8.3 erleichtern das schnelle Einziehen der kolloiden Lösung resp. der Elektrolyt/Farbstoffmischung in die Kammern. Dies wird im einzelnen noch weiter unten erläutert.

Der leitende Bereich 17.2 stellt im Prinzip einen Teil des Steges dar, der durch geeignete Füllpartikel eine verhältnismässig hohe Leitfähigkeit hat. Anstatt die Leitfähigkeit im zentralen Bereich 17.2 gezielt zu erhöhen, kann sie bei einem hinreichend leitfähigen Stegmaterial in den äusseren Bereichen 17.1 und 17.3 gezielt erniedrigt werden (z. B. durch Glimmer).

Die Einfallsrichtung des Lichtes ist durch die fett eingezeichneten Pfeile identifiziert.

Nachfolgend werden der Vollständigkeit halber noch Einzelheiten der Photo- und Gegenelektrode erwähnt.

Die Photoelektrodenschicht besteht typischerweise aus transparenten halbleitenden Nanopigmenten (10-50 nm) mit hoher Oberfläche. Neben dem bereits erwähnten Titandioxid sind Niobiumoxid, Zinnoxid, Bariumtitanat, Wolframoxid etc. bzw. Dotierungen mit Zirkondioxid, Aluminiumoxid, Siliziumoxid

- 27 -

als Schichtmaterial möglich. Gleiche Effekte lassen sich mit Substraten erreichen, deren Oberflächen mit den genannten Oxiden modifiziert worden sind. Die Photoelektrodenschicht wird vorzugsweise in Siebdrucktechnik (in einer Dicke von ca. 5-15 μm) aufgebracht und - wie bereits erwähnt - gesintert. Durch das Sintern entsteht die nanoporöse Schicht mit einer effektiven geometrischen Fläche mit dem Faktor 500 oder mehr.

Die Gegenelektrodenbeschichtung 14.3 ist eine katalytisch wirksame Beschichtung der (semi-)transparenten TCO-Schicht und besteht z. B. im wesentlichen aus Platin, Palladium, Rutheniumoxid o. dgl. Es handelt sich dabei um eine sehr dünne ($< 20 \text{ nm}$) Beschichtung mit hoher katalytischer Wirksamkeit bei guter mechanischer Haftung und bei guter Transparenz. Sie lässt sich z. B. durch pyrolytische Zersetzung von Platin-Verbindungen erzielen, welche gelöst oder dispergiert in einem siebdruckfähigen oder sprühbaren Medium enthalten sind. Eine weitere Möglichkeit ist die Dispergierung von Platin-Nanopartikeln oder die Dispergierung von auf oxidischen Nanopartikeln (z. B. Zinnoxid, Titanoxid etc.) abgeschiedenem Platin in den genannten Medien. Die Beschichtung wird durch Sprühen oder Siebdruckverfahren aufgetragen und gesintert.

Die TCO-Schichten 3 und 4 können unterschiedlich dick und unterschiedlich stark dotiert sein (um z. B. eine höhere Leitfähigkeit der TCO-Schicht 4 zu erreichen).

Die Stege zwischen den Kammern lassen sich in unterschiedlicher Weise ausführen. Eine bevorzugte Variante besteht z. B. darin, dass der Steg vollständig leitend ist. Er besteht dann aus einem Material wie z. B. Glaslot mit korrosionsunempfindlichem Füllstoff (Korrosionsbeständigkeit ge-

genüber dem Elektrolyt). Als Füllstoff kommen z. B. Graphitpulver, $\text{SnO}_2\text{:F-}$, $\text{SnO}_2\text{:Sb-}$ Pulver oder auch $\text{SnO}_2\text{:Sb-}$ beschichtete Glimmerpigmente und ähnliche (z. T. handelsübliche) Produkte in Frage. Der Volumenanteil des Füllstoffs kann bis zu 70 % ausmachen. Bei einer Stegdicke von 10–20 μm und einer Stegbreite von 2 mm oder weniger entsteht auf diese Weise ein weitgehend flächenhafter (bzw. linienförmiger) Kontakt zwischen den TCO-Schichten 3 und 4. Die elektrische Isolation wird nach wie vor durch die Drainagekanäle 7.1, ..., 8.3 gewährleistet.

Vollständig bzw. flächenhaft leitende Stege lassen sich gemäss einer besonders bevorzugten Ausführungsform dadurch erreichen, dass stabile Glaslote (d. h. solche, die ihre Struktur beim Aufschmelzen nicht ändern und daher wiederholt aufgeschmolzen werden können) oder kristallisierende Glaslote (die bei Erhitzung auf die Löttemperatur kristallisieren) ohne leitfähigkeitserhöhende Füllstoffpartikel (d. h. quasi in reiner Form) entsprechend den gewünschten Stegen selektiv auf die TCO-Schichten aufgetragen werden und im Bereich der Transformationstemperatur der Glasplatten 1, 2 aufgeschmolzen und versiegelt werden. Es hat sich gezeigt, dass ein derartiges Verlöten zu elektrisch leitenden Stegen führt, obwohl das Basismaterial (Glaslot) eigentlich nicht leitend ist. Es wird vermutet, dass die Glasoberflächen im Bereich der Stege (resp. des flüssigen Glaslots) sich – aufgrund der bei Abständen im Bereich von 20 μm wirkenden Kapillarkräfte – gegeneinander zu wölben beginnen, wobei der effektive Abstand zwischen den TCO-Schichten sehr klein wird. Weiter ist zu vermuten, dass Material der TCO-Beschichtung sich aufzulösen beginnt und die Leitfähigkeit des Stegmaterials erhöht.

Eine weitere Variante zu Fig. 2 besteht darin, dass auf die Drainagekanäle verzichtet wird und dafür einerseits der isolierende Bereich 17.1 des Stegs durch die TCO-Schicht 3 hindurch bis auf die Glasplatte 1 gezogen wird und andererseits der nicht leitende Bereich 17.3 durch die TCO-Schicht 4 auf die Glasplatte 2 gezogen wird. Auf diese Weise werden die TCO-Schichten 3, 4 wiederum in gewünschter Weise (d. h. entsprechend der Aufteilung und Geometrie der einzelnen Kammern) unterteilt.

Fig. 3 zeigt eine Variante der Z-Verschaltung. Es handelt sich um eine sogenannt einseitige Z-Verschaltung, da alle Schichten auf derselben Glasplatte 18 angeordnet sind. Die zweite Glasplatte 19 dient ausschliesslich zum Versiegeln des Moduls. Sie ist durch isolierende Stege 20.1, 20.2, 20.3 in einem Abstand zur Glasplatte 18 gehalten. Unmittelbar auf der Glasplatte 18 befinden sich - entsprechend den Kammern 25.1, ..., 25.3 unterteilte und gegenseitig isolierte - TCO-Schichten 21.1, 21.2, 21.3. Die gegenseitige Isolierung kommt dadurch zustande, dass die auf den TCO-Schichten 21.1, 21.2, 21.3 selektiv aufgetragenen Photoelektrodenschichten 22.1, 22.2, 22.3 (zwischen benachbarten TCO-Schichten 21.1, 21.2 resp. 21.2/21.3 etc.) lokalisierten Trennstellen 26.1, 26.2, 26.3 bis auf die isolierende Glasplatte 18 geführt sind.

Auf den Photoelektrodenschichten 22.1, 22.2, 22.3 sind Abstandsschichten 23.1, 23.2, 23.3 (Spacer) vorgesehen, auf welchen schliesslich die Gegenelektrodenschichten 24.1, 24.2, 24.3 angeordnet sind. In den Abstandsschichten 23.1, 23.2, 23.3 befindet sich auch der Elektrolyt.

Da bei der in Fig. 3 gezeigten Ausführungsform der Abstand zwischen Photo- und Gegenelektrodeschicht 22.1 resp. 24.1

- 30 -

durch die Abstandsschicht 23.1 und nicht durch den Abstand der Glasplatten 18 und 19 bestimmt ist, ist die Planität der Glasplatten 18, 19 unkritisch. Oberflächenunebenheiten im Bereich von 50 μm sind hier durchaus tolerierbar. D. h. es ist nicht zwingend, im Bereich der Transformationstemperatur der Glasplatten zu arbeiten. Weiter kann auch auf die Verwendung von teuren polierten Glasplatten verzichtet werden. Es ist möglich, mit gewöhnlichem Floatglas zu arbeiten. Die Isolationsstege werden dann auch in grösserer Dicke (z. B. 20–200 μm) aufgetragen.

Die Abstandsschichten 23.1, 23.2, 23.3 bestehen aus porösen, lichtstreuenden (und natürlich elektrisch isolierenden) transparenten Pigmenten. Die Grösse der Pigmente bewegt sich z. B. im Bereich zwischen 100 und 1'000 nm. Die Dicke beträgt z. B. 5 μm . Es eignen sich Schichten aus Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Siliziumoxid, Glimmer etc. Als anorganische Haftvermittler zwischen den Pigmentteilchen können z. B. Nanopartikel bzw. thermisch zersetzbare Verbindungen der genannten Oxide (und Zinnoxid) dienen, die in einer Menge von bis zu 15 Vol-% beigemischt werden.

Die Gegenelektrodenschicht, die z. B. eine Dicke von 5–50 μm hat, kann durch eine poröse Graphitschicht gebildet sein. Die katalytische Wirksamkeit wird durch Beimischung von z. B. Russ- oder Platin-Nanopartikeln erreicht (Volumenanteil bis 50 % resp. bis 1 %). Denkbar ist auch eine Kombinationsschicht (Stack) aus katalytisch stark aktiv gemachter dünner poröser Graphitschicht und stark leitfähiger dickerer inaktiver Graphitschicht. Als Haftvermittler zwischen den Teilchen der Graphitschicht kommen die bereits obengenannten Nanopartikel und Verbindungen in Frage.

- 31 -

Anstelle der Glasplatte 19 kann bei dieser einseitigen Verschaltung auch eine Metallplatte verwendet werden. Der Lichteinfall ist wie in Fig. 2 durch fette Pfeile eingezeichnet.

Fig. 4 zeigt in schematischer Darstellung ein Modul in P-Verschaltung. Die Glasplatten 27, 28 sind innenseitig ganzflächig mit TCO-Schichten 29, 30 abgedeckt. Eine Mehrzahl von Stegen 31.1, ..., 31.3 unterteilt den Zwischenraum zwischen den Glasplatten 27 und 28 in eine Mehrzahl von Kammern 32.1, ..., 32.3. Jede dieser Kammern 32.1, ..., 32.3 weist eine Photoelektrodenschicht 33.1, ..., 33.3 (auf der TCO-Schicht 29) und eine Gegenelektrodenbeschichtung 34.1, ..., 34.3 (auf der TCO-Schicht 30) auf. Zwischen Photo- und Gegenelektrodenschicht 33.1, ... resp. 34.1, ... befindet sich der Elektrolyt.

Um auch bei grossflächigen Modulen eine gute Stromableitung zu gewährleisten, sind entlang den Kammern 32.1, ..., 32.3 Leiterbahnen 35.1, ..., 35.3 und 36.1, ..., 36.3 vorgesehen. Sie bestehen z. B. aus Silber. Damit sie nicht durch den Elektrolyten aufgelöst werden, müssen sie gegen diesen abgedeckt sein. Im vorliegenden Beispiel wird dies dadurch erreicht, dass die Stege 31.1, ..., 31.3 (welche aus einem isolierenden, korrosionsbeständigen Material wie z. B. Glaslot bestehen) die genannten Leiterbahnen 35.1, ..., 35.3, 36.1, ..., 36.3 vollständig überdecken. D. h. die Leiterbahnen sind unter den Stegen angebracht. Sie können mit Hilfe der Siebdrucktechnik aufgebracht und dann eingebrannt werden (Ag-, Al-, Cu-Fritte).

Bei der P-Verschaltung sind also eine Mehrzahl von identischen Zellen parallel geschaltet.

- 32 -

Fig. 5 zeigt ein einseitig P-verschaltetes Modul mit Abgriffen. Diese Ausführungsform stellt die Anwendung der einseitigen Technologie gemäss Fig. 3 auf die P-Verschaltung gemäss Fig. 4 dar. Die Glasplatte 37 trägt die elektrochemisch aktiven Schichten, während die Glasplatte 38 nur für den Stromabgriff ab Gegenelektrode verwendet wird. Wie in der Fig. 3 ist nur eine der beiden Glasplatten (nämlich die in Fig. 5 untere Glasplatte 37) mit einer TCO-Schicht 39 versehen. Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, dass auch die Glasplatte 38 TCO-beschichtet ist.

Die beiden Glasplatten 37 und 38 werden durch Stege 40.1, ..., 40.3 in einem gegenseitigen Abstand von z. B. 20-200 μm gehalten. Die Stege 40.1, ..., 40.3 unterteilen zudem den Modulinnenraum in eine Mehrzahl gleichartiger Kammern 46.1, ..., 46.3. Jede Kammer 46.1, ..., 46.3 ist mit einer TiO_2 -Schicht 43.1, ..., 43.3 (auf der TCO-Schicht 39), einer Abstandsschicht 44.1, ..., 44.3 und einer darauf angeordneten Gegenelektrodenschicht 45.1, ..., 45.3 ausgestattet. Die drei genannten Schichten können in gleicher Weise ausgebildet sein wie bei der einseitigen Z-Verschaltung gemäss Fig. 3.

Auf der TCO-Schicht 39 ist unter jedem zweiten Steg 40.2 eine Leiterbahn 41.2 angeordnet. Die genannten Stege 40.2 sind vollständig isolierend und decken die Leiterbahn 41.2 vollständig ab.

Die übrigen Stege 40.1, 40.3 weisen je einen leitfähigen Bereich 42.1, 42.3 auf. Dieser reicht jeweils von der Höhe der Gegenelektrodenschicht 45.1, ..., 45.3 bis zur abdeckenden Glasplatte 38. Sie verbinden die Gegenelektrodenschichten 45.1, ..., 45.3 mit den auf der Glasplatte 38 angebrachten, unter den leitfähigen Bereichen 42.1, 42.3 der Stege 40.1,

- 33 -

40.3 vorgesehenen (und von ihnen abgedeckten) Leiterbahnen 41.1, 41.3. Der Strom kann daher von den Gegenelektroden-schichten 45.1, ..., 45.3 über die leitfähigen Bereiche 42.1, 42.3 und die Leiterbahnen 41.1, 41.3 weggeführt werden.

Es ist klar, dass die leitfähigen Bereiche 42.1, 42.3 resistent gegen Angriffe des Elektrolyten sein müssen. Vorzugsweise sind diese leitfähigen Bereiche durch ein Glaslot mit leitfähiger Beimischung (z. B. mit Graphitteilchen) hergestellt.

In Fig. 5 sind die stromabführenden Leiterbahnen 41.1, 41.2, 41.3 alternierend an den Glasplatten 38 und 37 angebracht. Es ist auch denkbar, dass jeder Steg (sinngemäss zur P-Verschaltung gemäss Fig. 4) beidseitig mit je einer Leiterbahn ausgerüstet ist. Allerdings muss dann der leitfähige Bereich 42.1, 42.3 begrenzt werden können, damit die Stege 40.1, ..., 40.3 nicht durchgängig leitend werden (Kurzschluss).

Es gibt auch noch weitere Möglichkeiten zur internen Verschaltung des Moduls.

Fig. 6 veranschaulicht z. B. eine W-Verschaltung. Die beiden Glasplatten 47, 48, welche innenseitig mit TCO-Schichten 49, 50 versehen sind, sind durch Stege 51.1, ..., 51.3 und einer Dicke von z. B. 10-20 μm verbunden. An ausgewählten Trennstellen 52.1, ..., 52.3 sind die Stege 51.1, ..., 51.3 durch die TCO-Schichten 49 resp. 50 hindurch auf die Glasplatte 47 resp. 48 geführt. Die Trennstellen 52.1, ..., 52.3 befinden sich alternierend am unteren (Stege 51.1 und 51.3) und am oberen Ende (52.2) der Stege. Die durch die Stege 51.1, ..., 51.3 ebenfalls gebildeten Kammern 53.1, ..., 53.3 sind je mit einer Photoelektrodenschicht 55.1, ..., 55.3 und einer

- 34 -

Gegenelektrodenbeschichtung 54.1, ..., 54.3 ausgestattet. Auch die Photoelektrodenschichten 55.1, ..., 55.3 sind alternierend auf der oberen bzw. unteren Glasplatte 48 bzw. 47 (resp. deren TCO-Schichten 50 bzw. 49) angebracht. Dasselbe gilt vice versa für die Gegenelektrodenbeschichtungen 54.1, ..., 54.3.

Der Strom fließt daher z. B. zunächst durch die TCO-Schicht 49 (auf der rechten Seite der Fig. 6), dann durch die Kammer 53.3 in die TCO-Schicht 50. Er gelangt dann in die Kammer 53 und wechselt wieder die Seite zur TCO-Schicht 49. Er gelangt unter dem Steg 51.2 hindurch in die Kammer 53.1 und wechselt hier wiederum die Seite. Im Unterschied zur Z-Verschaltung sind die Stege 51.1, ..., 51.3 in der W-Verschaltung vollständig isolierend. Der Strom wechselt die Seite also nicht zwischen den Kammern (d. h. in den Stegen) sondern in den Kammern.

Fig. 7 zeigt ausschnittsweise eine Draufsicht auf ein Modul mit kombinierter Z- und P-Verschaltung. Eine Vielzahl von in Reihen und Spalten angeordneten Kammern 56.11, ..., 56.35 sind in der bereits mehrfach beschriebenen Art (Photoelektrode, Gegenelektrode, Elektrolyt) ausgeführt. Das besondere der vorliegenden Ausführungsform liegt darin, dass die Module 56.11, ..., 56.15 resp. 56.21, ..., 56.25 resp. 56.31, ..., 56.35 spaltenweise P-verschaltet sind. Die verschiedenen Spalten sind miteinander Z-verschaltet.

Zuäusserst am Modul befindet sich ein Endabgriff 57. Es handelt sich um eine relativ breite Leiterbahn, die von aussen kontaktiert werden kann, um das ganze, andeutungsweise gezeigte Modul mit einem gleichartigen weiteren Modul oder mit einem elektrischen Stromkreis zu verbinden. Der Endabgriff 57 erstreckt sich in Spaltenrichtung über die ganze Breite

des Moduls. Von ihm laufen dünne, fingerartige Leiterbahnen 58.1, ..., 58.5 weg. Sie greifen kammartig zwischen die Kammern 56.11, ..., 56.15 hinein. Im vorliegenden Beispiel sind sie auf der unteren Glasplatte 64 angebracht (vgl. dazu Fig. 8, welche den Schnitt A-A zeigt). In der oberen Glasplatte 65 ist ein Drainagekanal 61.1 vorgesehen. Er erstreckt sich ebenfalls in Spaltenrichtung, d. h. parallel zum Endabgriff 57 über das ganze Modul hinweg. Weiter stellt er den Abschluss der länglichen Kammern 56.11, ..., 56.15 dar. Ein zweiter Drainagekanal 62.1 begrenzt die Kammern 56.11, ..., 56.15 an der gegenüberliegenden Schmalseite. Der Drainagekanal 62.1 ist (wie aus Fig. 9 ersichtlich) in der unteren Glasplatte 64 vorgesehen. Er verläuft parallel zum Drainagekanal 61.1 und verbindet wie dieser die P-verschalteten Kammern 56.11, ..., 56.15.

Zwischen den Kammern 56.11, ..., 56.15 und 56.21, ..., 56.25 befindet sich eine Z-Verbindung 59. Es handelt sich um eine in Spaltenrichtung verlaufende Leiterbahn, die die untere Glasplatte 64 mit der oberen 65 leitend verbindet. Von der Z-Verbindung laufen nach links fingerförmige Leiterbahnen 60.1, ..., 60.5 zwischen den Kammern 56.11, ..., 56.15 hindurch. Sie sind an der oberen Glasplatte 65 angebracht (und überdecken sich in der Darstellung gemäss Fig. 7 mit den Leiterbahnen 58.1, ..., 58.5 auf der unteren Glasplatte 63). Die fingerartigen Leiterbahnen 60.1, ..., 60.5 erstrecken sich bis zum Drainagekanal 61.1. Sinngemäss erstrecken sich die Leiterbahnen 58.1, ..., 58.5 bis zum Drainagekanal 62.1. Zwischen den Leiterbahnen 58.1, ..., 58.5 und 60.1, ..., 60.5 befinden sich Stege aus isolierendem Material (z. B. Glaslot). Schneidet man die Module 56.11, ..., 56.15 in Spaltenrichtung (d. h. parallel zu den Drainagekanälen 61.1 auf) so ergibt sich z. B. der in Fig. 4 gezeigte Querschnitt.

- 36 -

Von der Z-Verbindung 59 laufen Leiterbahnen 63.1, ..., 63.5 nach rechts weg. Sie sind auf der unteren Glasplatte 64 angebracht (vgl. Fig. 9) und erstrecken sich zwischen den Kammern 56.21, ..., 56.25 hindurch bis zum Drainagekanal 62.2. Der Drainagekanal 61.1 befindet sich wohlgermerkt auf der oberen Glasplatte 65 (d. h. er stört den Verlauf der Leiterbahnen 63.1, ..., 63.5 nicht).

In der gleichen Weise sind die Kammern 56.21, ..., 56.25 und 56.31, ..., 56.35 verschaltet. die Drainagekanäle 62.2 und 63.1 sind sinngemäss zu den Drainagekanälen 62.1 und 61.2 angeordnet.

Das ganze wird verdeutlicht durch die dreidimensionalen Darstellungen der Ausschnitte A-A und B-B gemäss Fig. 8 und 9. Die untere Glasplatte 64 ragt z. B. seitlich leicht über die obere Glasplatte 65 hinaus, um den Endabgriff 57 freizugeben (Fig. 8). Es sind die TCO-Schichten 66 und 67 auf den Glasplatten 64 und 65 zu erkennen. Im Randbereich ist die TCO-Schicht 67 durch den Drainagekanal 61.1 unterbrochen. Die Leiterbahn 58.1 kreuzt den Drainagekanal 61.1, ist aber gegenüber diesem durch eine Stegstruktur 68 aus isolierendem Material (z. B. Glaslot) abgedeckt. Die Stegstruktur 68 umgibt die Kammern 56.11, ..., 56.15. In Fig. 8 ist schliesslich noch das Ende der fingerartigen Leiterbahn 60.1 dargestellt, welche von der Z-Verbindung 59 (vgl. Fig. 7) kommt.

Fig. 9 zeigt den Schnitt B-B aus Fig. 7 in dreidimensionaler Darstellung. Es sind die Drainagekanäle 62.1 und 61.2 zu erkennen, welche in die untere resp. obere Glasplatte 64 resp. 65 eingelassen sind und die TCO-Schicht 66 resp. 67 gezielt unterbrechen. Weiter ist die Z-Verbindung 59 zu sehen, welche z. B. die Leiterbahn 60.1 der oberen Glasplatte 65 mit der Leiterbahn 63.1 der unteren Glasplatte 64 verbindet.

Aus Fig. 9 wird ersichtlich, dass in einem Schnitt parallel zu den Leiterbahnen 60.1 bis 60.5 über das ganze Modul hinweg eine Struktur gemäss Fig. 2 realisiert ist.

Die in den Figuren 2 bis 6 im Querschnitt gezeigten Zellen sind in der Regel längliche Streifen (wie in Fig. 7 ersichtlich). Mit Vorteil werden diese Streifen jedoch selbst noch in Teilflächen unterteilt. Dies soll prinzipiell anhand der Figur 11 erläutert werden. Die in der Regel ganzflächige Beschichtung der Glasplatte mit einem transparenten leitenden Oxid wird also nicht nur durch Drainagekanäle 86, 87, 88 neben den Stegen 83, 84, 85 aufgetrennt, sondern auch innerhalb einer Kammer in mehrere Teilflächen 80.1 bis 80.4 resp. 81.1 bis 81.4 resp. 82.1 bis 82.4. Die einzelnen Teilflächen 80.1 bis 82.4 sind z. B. quadratisch. Zwischen den Teilflächen 80.1, 80.2, 80.3, 80.4 (welche insgesamt z. B. dem Bereich 56.11 in Fig. 7 entsprechen) sind keine Stege, sondern nur Unterbrüche der Beschichtung (z. B. Einschnitte) vorgesehen. Sind sie allzu klein, wird es schwierig, die Platten beim Zusammenfügen aufeinander auszurichten. Die Breite eines Einschnitts beträgt ein Vielfaches (z. B. 10-50faches) des Abstands der Glasplatten.

Zur Herstellung der Unterteilung können (senkrecht zum Stegmuster) über die ganze Glasplatte hinweg durchgehende Einschnitte von z. B. 1 mm Breite geritzt werden. Auf diese Weise kann erreicht werden, dass die TCO-Beschichtung auch im Bereich der Stege unterbrochen ist.

Die beschriebene Unterteilung verhindert Querströme innerhalb einer streifenförmigen Zelle (welche z. B. bei teilweiser Beleuchtung resp. Ueberschattung des Moduls auftreten können).

Nachfolgend soll anhand der Fig. 10 das Einfüllen des Sensibilisators und des Elektrolyten erläutert werden. In Fig. 10 ist ein Modul mit Z-Verschaltung dargestellt. Eine Vielzahl von streifenförmigen funktionell identischen Kammern 69.1, 69.2, 69.3 bilden den Modulinnenraum. Dieser befindet sich zwischen zwei Glasplatten und ist seitlich durch eine die Kammern 69.1, 69.2, 69.3 rahmenförmig umschliessende Stegstruktur 70 hermetisch abgeschlossen. Die Kammern 69.1, 69.2, 69.3 sind durch linienförmige Stege 71.1, 71.2 gegeneinander abgegrenzt. In den Stegen 71.1, 71.2 ist eine Z-Verbindung 72.1, 72.2 untergebracht (vgl. z. B. leitfähiger Bereich 17.1 in Fig. 2).

Entlang einer der beiden Längsseiten jeder Kammer 69.1, 69.2 ist ein Drainagekanal 77.1, 77.2 vorgesehen. Endseitig der langen streifenförmigen Kammern 69.1, 69.2, 69.3 ist ein quer zur Längsrichtung der Kammern 69.1, 69.2, 69.3 verlaufender Verbindungskanal 73, 74 vorgesehen. Er steht jeweils über einen Reservoir-Bereich 75.1, ... resp. 76.1, ... in Verbindung mit jeder Kammer 69.1, ... und deren Drainagekanal 77.1.

Jeder Verbindungskanal 73, 74 hat vorzugsweise zwei jeweils an den Enden vorgesehene Einfüllöffnungen 78.1, 78.2 resp. 79.1, 79.2.

Wie bereits erwähnt, wird das Modul versiegelt, bevor der Sensibilisator in die nanoporöse Schicht (z. B. Titandioxidschicht) eingebracht ist. Das Modul ist also thermisch versiegelt (z. B. gemäss der bevorzugten Glaslotversiegelung) und muss nun befüllt werden. Zu diesem Zweck wird der Modulinnenraum über die Einfüllöffnungen 78.1, 78.2, 79.1, 79.2 evakuiert. Dann wird eine kolloide Lösung eingepumpt, welche den Sensibilisator in kolloidstabilisierter Form ent-

hält. Die Lösung zieht durch die Verbindungskanäle 73, 74, die Reservoir-Bereiche 75.1, ..., 76.1, ... in die Drainagekanäle 77.1, ... und die Kammern 69.1, Die Drainagekanäle 77.1, ... ermöglichen dabei ein rasches Verteilen der kolloiden Lösung in allen Kammern 69.1, Das Ziel besteht darin, dass die nanoporösen Schichten in den Kammern 69.1, ... vollständig mit der Lösung bedeckt sind, bevor die kolloid dispergierten Farbstoffteilchen adsorbiert werden können. Je nach Art der Dispergierung bzw. Stabilisierung kann es erforderlich sein, dass zur Destabilisierung der Kolloide Energie (z. B. in Form von Licht) eingestrahlt werden muss. Mit der Einstrahlung der Destabilisierungsenergie wird die Adsorption gezielt initiiert. Die Reservoir-Bereiche 75.1, ..., 76.1 können (via Diffusion) Farbstoffteilchen nachliefern, solange die nanoporöse Schicht nicht "gesättigt" ist.

Wenn der Adsorptionsprozess abgeschlossen, d. h. die Photoelektrode eingefärbt ist, dann wird das (ganz oder teilweise) entladene Lösungsmittel, das sich in den Verbindungskanälen 73, 74 und den Reservoir-Bereichen 75.1, ..., 76.1 befindet, abgepumpt. Als nächstes wird eine Elektrolytlösung eingepumpt. Damit die Z-verschalteten Kammern elektrochemisch getrennt sind, darf in den Verbindungskanälen 73, 74 kein Elektrolyt vorhanden sein. Um dies sicherzustellen, werden die beiden Kanäle vorzugsweise ausgepumpt resp. mit einem inerten Füllstoff (Silicon) gefüllt. Dann werden die Einfüllöffnungen 78.1, 78.2, 79.1, 79.2 endgültig versiegelt.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Farbstoffe, z. B. mikroverkapselt in einem Elektrolyten dispergiert sind. Farbstoff und Elektrolyt können dann in einem Schritt in das Modul eingebracht werden.

- 40 -

Um eine erfindungsgemäße kolloide Lösung herzustellen, wird zunächst die Farbstoffmenge pro m^2 einer nanoporösen Schicht (z. B. TiO_2 -Schicht) mit gegebener Schichtdicke festgelegt. Aufgrund des vorgegebenen Zell- bzw. Kammervolumens kann die notwendige Farbstoffmenge pro Volumeneinheit in mol/l oder g/l ermittelt werden. Weiter ergibt sich aus dem vorgegebenen Minimalabstand zwischen den Elektroden (d. h. dem freien Kammervolumen) ein maximal zulässiger Partikeldurchmesser. Er liegt bei einem Zehntel bis einem Hundertstel der kleinsten Querabmessung des Kammervolumens (d. h. bei $1/10$ bis $1/100$ der Dicke des schichtförmigen Zelleninnenraums). Aus dem Molgewicht und der Dichte des Farbstoffs und aus dem Partikelradius lässt sich die notwendige Partikelzahl und daraus die freie Partikeloberfläche ausrechnen. Der Platzbedarf der gewünschten Tenside und Dispersionshilfsstoffe auf der Oberfläche des als Kolloid zu stabilisierenden Partikels kann durch die Teilchenzahl und damit die Konzentration der Tenside resp. Dispersionshilfsstoffe pro Volumeneinheit ermittelt werden.

Die nachfolgenden Varianten A, B und C sollen das Gesagte veranschaulichen.

Variante A

Stabilisation der Partikel mit einem amphiphilen Tensid

- kontinuierliche

Phase: N-Methyloxazolidon, NMO

- 41 -

- Farbstoff: cis-di(thiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylat)ruthenium(II),
[RuL₂(NCS)₂], 100g/l
Partikeldurchmesser ca. 100 nm
- Tensid: 2,6-Dimethyl-4-methylpyridin 10-20g/l
- Redoxmediator: 1-Hexyl-3-methylimidazoliumiodid 200g/l
Iod 13g/l

Variante B

Stabilisierung der Partikel mit nichtionischem Tensid und Cotensid

- kontinuierliche
Phase: N-Methyloxazolidon, NMO
- Farbstoff: [RuL₂(NCS)₂] 100g/l
Partikeldurchmesser ca. 100 nm
- Tensid: Polyethylenglykole mit
M_r ca. 20.000g/mol 10-50g/l
- Cotensid: Cholansäure-Derivate 1-10g/l
- pH-
Stabilisator: tert-Butylpyridin 5-10g/l
- Redoxmediator: 1-Hexyl-3-methylimidazoliumiodid 200g/l
Iod 13g/l

- 42 -

Variante C

Stabilisation der Partikel mit ionischem Tensid und Cotensid

- kontinuierliche

Phase: N-Methyloxazolidon, NMO

- Farbstoff: $[\text{RuL}_2(\text{NCS})_2]$ 100g/l
Partikeldurchmesser ca. 100 nm
- Tensid: Alkylacarbonsäuren,
 $M_r = 100-400\text{g/mol}$ 30-50g/l
- Cotensid: Cholansäure-Derivate 1-10g/l
- pH-
Stabilisator: tert-Butylpyridin 5-10g/l
- Redoxmediator: 1-Hexyl-3-methylimidazoliumiodid 200g/l
Iod 13g/l

Die beschriebenen Ausführungsformen können in unterschiedlicher Weise abgewandelt werden. Im Prinzip ist die Erfindung nicht auf eine bestimmte Verschaltungsart beschränkt. Auch die Materialangaben sind für die Erfindung nicht als beschränkend zu interpretieren. Insbesondere kann der in der Kolloid-Chemie bewanderte Fachmann nahezu jedes beliebige Sensibilisator- Elektrochrom- oder sonstiges Material als Nanopartikelkolloid dispergieren resp. stabilisieren. Je nach Eigenschaften der nanoporösen Schicht können auch geeignete Coadsorbate gefunden werden, die zugleich als Mikroverkapselung für das Adsorbat verwendbar sind.

- 43 -

Zusammenfassend ist festzustellen, dass durch die Erfindung die Möglichkeit zur Herstellung langzeitstabiler Module geschaffen worden ist. Insbesondere bei der industriellen (d. h. grosstechnischen) Herstellung von plattenförmigen Modulen wird der Ablauf vereinfacht.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines langzeitstabilen Moduls, welches einen nicht-hitzebeständigen Stoff, insbesondere einen Sensibilisator enthält, wobei zwei Glasplatten (1, 2) umfangsseitig mit einer Randversiegelungsstruktur (70) auf der Basis von Glaslot verbunden werden und der nicht-hitzebeständige Stoff nach einer thermischen Versiegelung der Glasplatten durch mindestens eine geeignet ausgebildete Einfüllöffnung (78.1, 78.2) in das versiegelte Modul eingepumpt wird, dadurch gekennzeichnet, dass innenseitig durch selektive Beschichtung mit einem Glaslot linienförmige Stege (71.1, 71.2) zur Schaffung von volumenmässig getrennten Kammern angebracht werden und dass beim Verbinden im Rahmen der thermischen Versiegelung mindestens eine der Glasplatten auf eine Temperatur im Bereich der oder über der Transformationstemperatur dieser Glasplatte gebracht wird, um eine Nivellierung resp. Minimierung eines gegenseitigen Abstandes der Glasplatten (1, 2) zu erreichen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Schaffung eines photoelektrochemischen oder elektrochromen Moduls mindestens eine Glasplatte mit einem transparenten leitenden Oxid beschichtet wird, welches entsprechend der durch die linienförmigen Stege (71.1, 71.2) gebildeten volumenmässigen Unterteilung ebenfalls unterteilt ist und dass mindestens eine Glasplatte selektiv mit einer nanoporösen Beschichtung im Bereich zwischen den linienförmigen Stegen versehen wird, wobei die nanoporöse Beschichtung nach der thermischen Versie-

- 45 -

gelung mit dem als Adsorbat ausgebildeten, nicht-hitzebeständigen Stoff beladen wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass Glasplatten verwendet werden, deren Transformationstemperatur im Bereich von 550-600 °C liegt und dass die thermische Versiegelung bei einer Temperatur zwischen 600 und 700 °C stattfindet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Stege (10.1, 10.2, 10.3, 11.1, 11.2, 11.3) vor dem thermischen Versiegeln gesintert werden, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 400-600 °C.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die linienförmigen Stege (10.1/11.1, 10.2/11.2, 10.3/11.3) so angebracht werden, dass der Modulinnenraum in lange streifenförmige Kammern (56.11, ..., 56.35; 69.1, ..., 69.3) aufgeteilt wird und dass das transparente leitende Oxid in Längsrichtung der streifenförmigen Kammern in mehrere elektrisch getrennte Teilflächen unterteilt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Stege (17.1, 17.2, 17.3) in einer Breite von 0,1-5 mm, insbesondere 0,2-3 mm und in einem gegenseitigen Abstand von 5-50 mm angebracht werden.

- 46 -

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Stege (10.1, 10.2, 10.3, 11.1, 11.2, 11.3) mit Hilfe eines Siebdruckverfahrens aufgebracht werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Stege (10.1, 10.2, 10.3, 11.1, 11.2, 11.3) zur Verbesserung der thermischen Versiegelungseigenschaften mit feinstkörnigen oxidischen Zuschlägen einer Korngrösse von vorzugsweise $< 1 \mu\text{m}$ und in einer Menge von höchstens 30 Vol-% versetzt werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass bestimmte Stege (17.1, 17.2, 17.3) aus einem isolierenden Material, insbesondere Glaslot als Matrix und einem darin eingelagerten leitfähigkeits-erhöhenden oder leitfähigkeitserniedrigenden Füllmaterial einer Korngrösse von weniger als $50 \mu\text{m}$ mit vorzugsweise weniger als 70 Vol-% hergestellt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Stege (17.1, 17.2, 17.3) transparent ausgebildet und vorzugsweise mit lichtstreuenden Füllpartikeln versehen werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Stege (31.1, 31.2, 31.3) aus einem elektrochemisch resistenten Material hergestellt werden und als Schutz gegen Korrosion deckend auf bestimmte Schichtstrukturen (35.1, 35.2, 35.3, 36.1, 36.2,

- 47 -

36.3)), insbesondere metallische Leiterbahnen gesetzt werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung von elektrisch leitfähigen und transparenten Stegen Glaslot auf das transparente leitende Oxid aufgebracht wird, das vor dem thermischen Behandeln im wesentlichen frei von leitfähigkeitserhöhenden Füllstoffen ist.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erleichterung des Einpumpens und zur schnelleren Verteilung des nicht hitzebeständigen Stoffes modulinnenseitig Drainagekanäle (7.1, 7.2, 7.3; 8.1, 8.2, 8.3) angebracht werden, welche vorzugsweise einen Querschnitt von weniger als 0,5 mm x 0,5 mm haben.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Platten (1, 2) vor dem Aufbringen von Elektroden-schichten (9.1, 9.2, 9.3, 14.1, 14.2, 14.3) durch ein Siebdruckverfahren mit einer Maske (5) zur Herstellung der Drainagekanäle (7.1, 7.2, 7.3, 8.1, 8.2, 8.3) versehen und entsprechend geätzt oder gesandstrahlt werden.
15. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Versiegeln innenseitig des Moduls Leiterbahnen und Elektroden (9.2; 14.3) in Dünnschichttechnik angebracht werden, wobei Drainagekanäle (7.1, 7.2, 7.3, 8.1, 8.2, 8.3) und Leiterbahnen bzw. Elektroden (14.1, 14.2, 14.3, 9.1, 9.2, 9.3) derart aufeinander ausgerichtet

- 48 -

werden, dass die Drainagekanäle (7.1, 7.2, 7.3, 8.1, 8.2, 8.3) zusätzlich als elektrisch isolierende Trennbe-
reiche wirken.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch ge-
kennzeichnet, dass ein Elektrolyt in einer Menge einge-
füllt wird, die gerade ausreicht, um Zellvolumina, die
zwischen einander gegenüberliegenden Elektroden gebildet
werden, durch Kapillarkräfte zu benetzen bzw. zu füllen.
17. Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis
16, zum Einbringen eines nicht hitzebeständigen Adsor-
bats in eine nanoporöse Schicht, dadurch gekennzeichnet,
dass
 - a) das Adsorbat in Form stabilisierter Kolloide in einem
Lösungsmittel dispergiert wird,
 - b) ein im wesentlichen die von der nanoporösen Schicht
zu adsorbierende Menge des Adsorbats enthaltendes Vo-
lumen des Lösungsmittels auf die nanoporöse Schicht
gebracht wird, um
 - c) die zeitverzögerte Adsorption des Adsorbats zu ermög-
lichen.
18. Langzeitstabiles Modul hergestellt nach dem Verfahren
nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei ein nicht hit-
zebeständiger Stoff, insbesondere ein Sensibilisator
oder elektrochrom aktivierbarer Stoff, in einem zwischen
zwei Glasplatten gebildeten Modulinnenraum diffusions-

dicht eingeschlossen ist und der Modulinnenraum durch linienförmige Stege in mehrere Kammern mit funktionell gleichartigen Zellen unterteilt ist, dadurch gekennzeichnet, dass eine Randversiegelungsstruktur und die linienförmigen Stege im wesentlichen aus Glaslot bestehen und dass die Glasplatten einen gegenseitigen Abstand von weniger als 100 µm haben.

19. Modul nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung verschalteter photoelektrochemischer Zellen mindestens eine Glasplatte mit einem transparenten leitenden Oxid beschichtet ist, welches entsprechend den durch die linienförmigen Stege (83, 84, 85) gebildeten streifenförmigen Kammern unterteilt ist, wobei die genannte Beschichtung auch in Längsrichtung der streifenförmigen Kammern in Teilflächen (80.1, 80.2, 80.3, 80.4, 81.1, 81.2, 81.3 etc.) unterteilt ist.
20. Modul nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das transparente leitende Oxid auch im Bereich der Stege (83, 84, 85) entsprechend den Teilflächen (80.1, 80.2, 80.3, 80.4, 81.1, 81.2., 81.3 etc.) unterteilt ist.
21. Modul nach Anspruch 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Zellen Z- und/oder P-verschaltet sind.
22. Modul nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Zellen (56.11, ..., 56.35) in regelmässiger zweidimensionaler Anordnung vorhanden sind und dass sie spaltenweise P-verschaltet und zeilenweise Z-verschaltet sind.

- 50 -

23. Modul nach einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass bestimmte Stege (17.1, 17.2, 17.3) elektrisch leitend (17.2) und transparent sind.
24. Modul nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Stege (17.1, 17.2, 17.3) nur in einem inneren Bereich (17.2) elektrisch leitend sind.
25. Modul nach Anspruch 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Stege aus einer nicht-leitenden Matrix und eingelagerten, elektrisch leitenden Partikeln bestehen.
26. Modul nach einem der Ansprüche 18 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Stege (31.1, 31.2, 31.3) elektrisch isolierend sind und dass sie metallische Leiterbahnen (35.1, 35.2, 35.3, 36.1, 36.2, 36.3) zwecks Korrosionsschutz abdecken.
27. Modul nach einem der Ansprüche 18 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Stege lichtstreuend sind.
28. Modul nach einem der Ansprüche 18 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass modulinnenseitig Drainagekanäle (7.1, 7.2, 7.3, 8.1, 8.2, 8.3) eines Querschnitts von vorzugsweise weniger als 0,5 mm x 0,5 mm vorhanden sind.
29. Modul nach einem der Ansprüche 18 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass es Reservoirs aufweist.

1 / 11

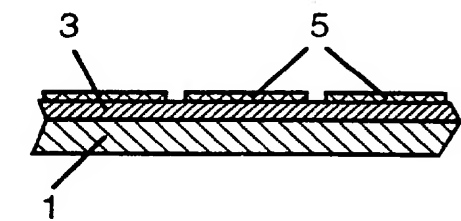


Fig. 1a

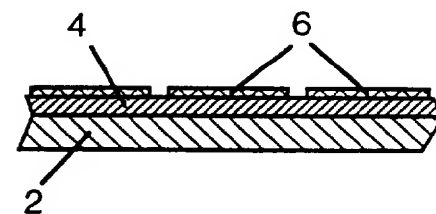


Fig. 1b

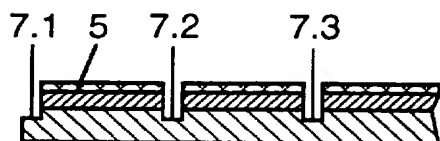


Fig. 1c

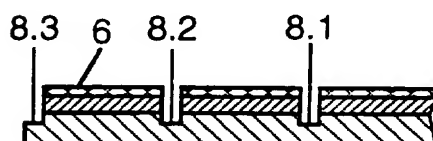


Fig. 1d

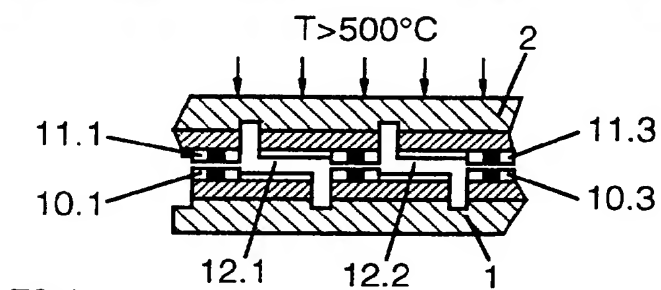
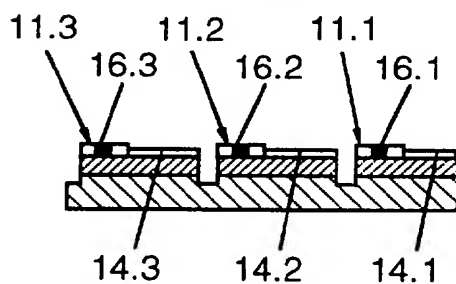
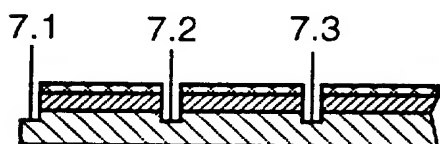


Fig. 1e

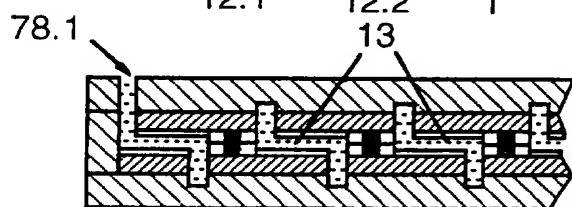


Fig. 1f

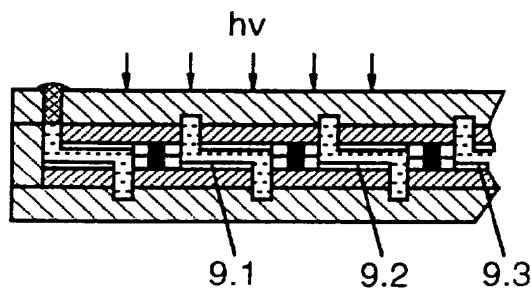
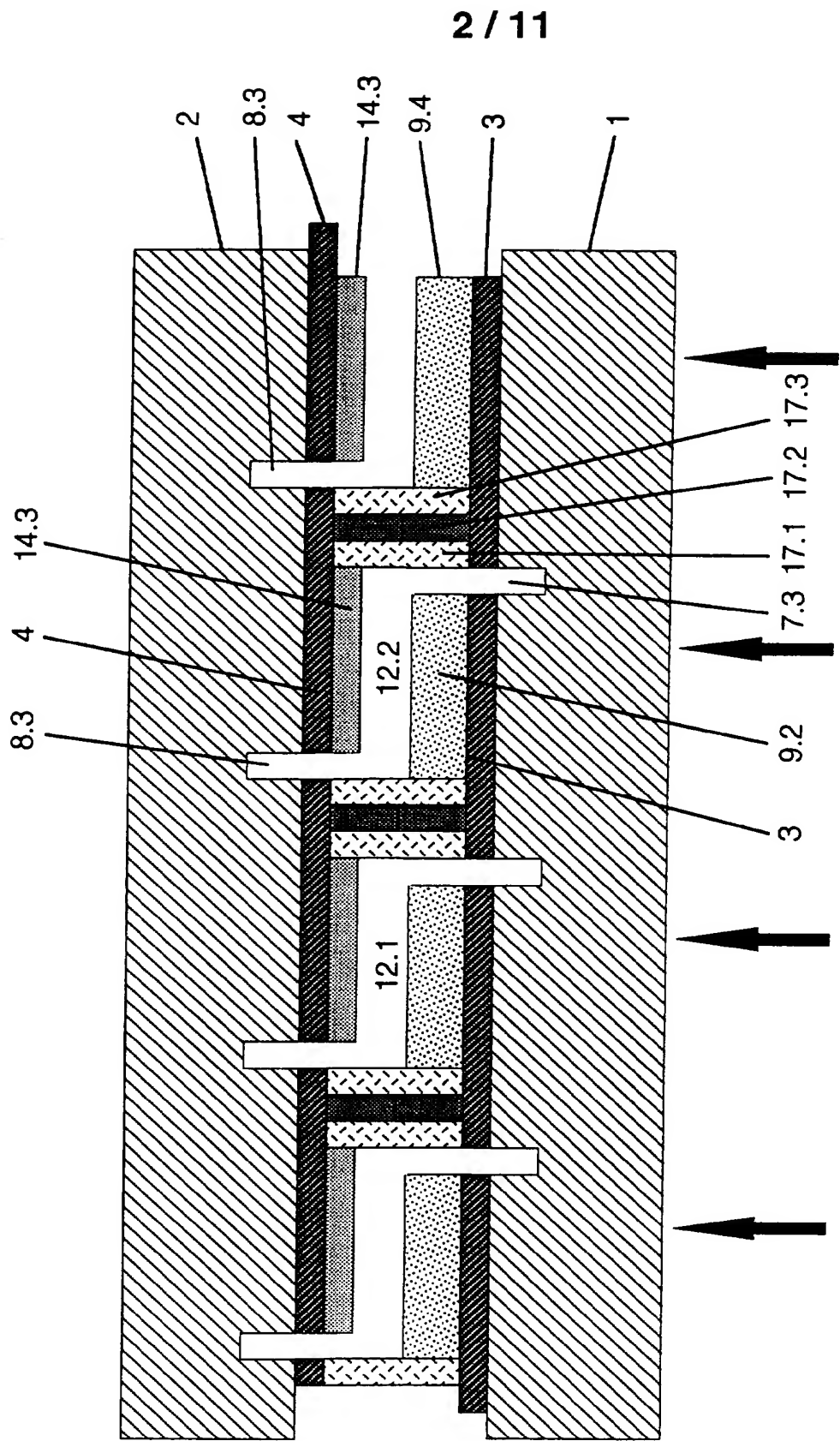


Fig. 1g



ERSATZBLATT

Fig. 2

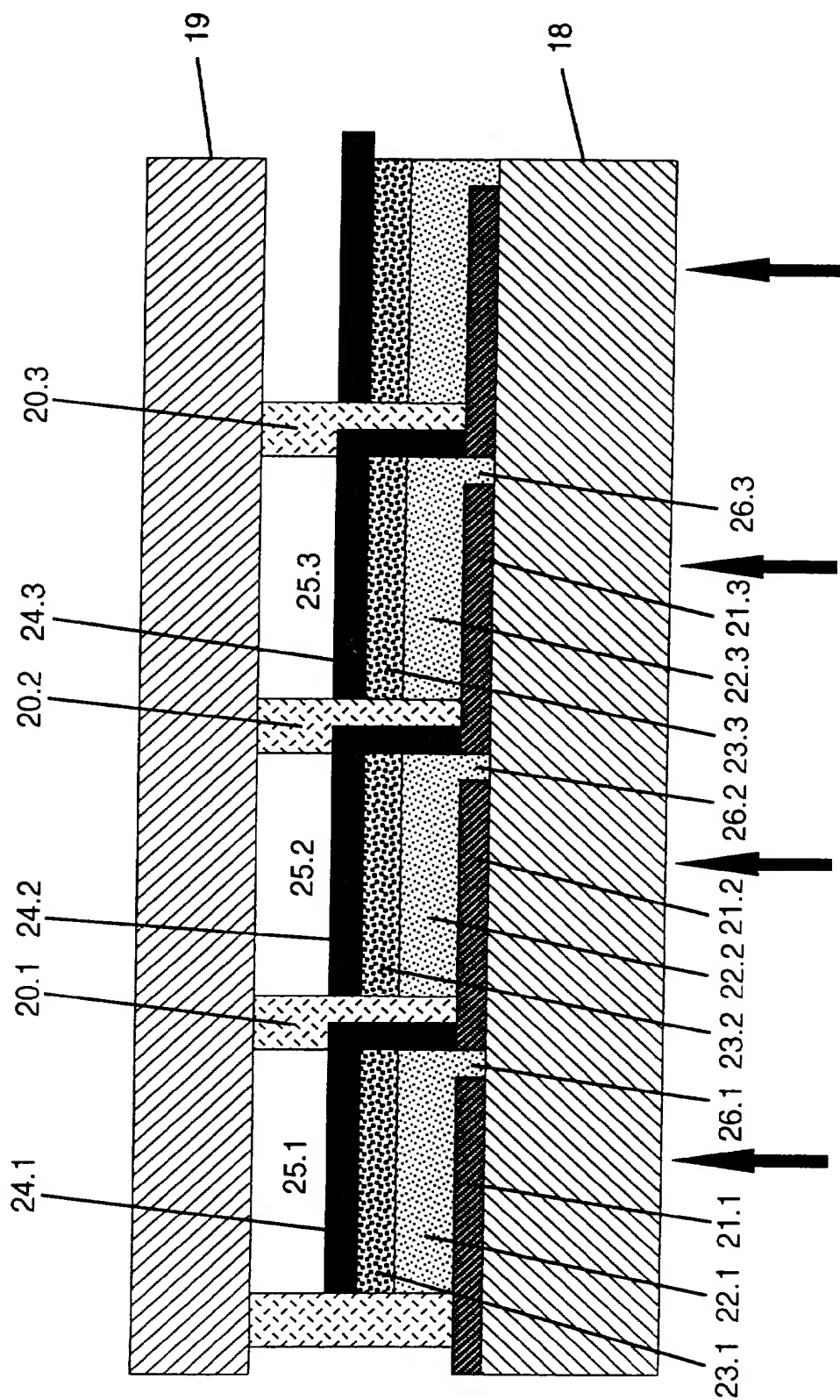


Fig. 3

4 / 11

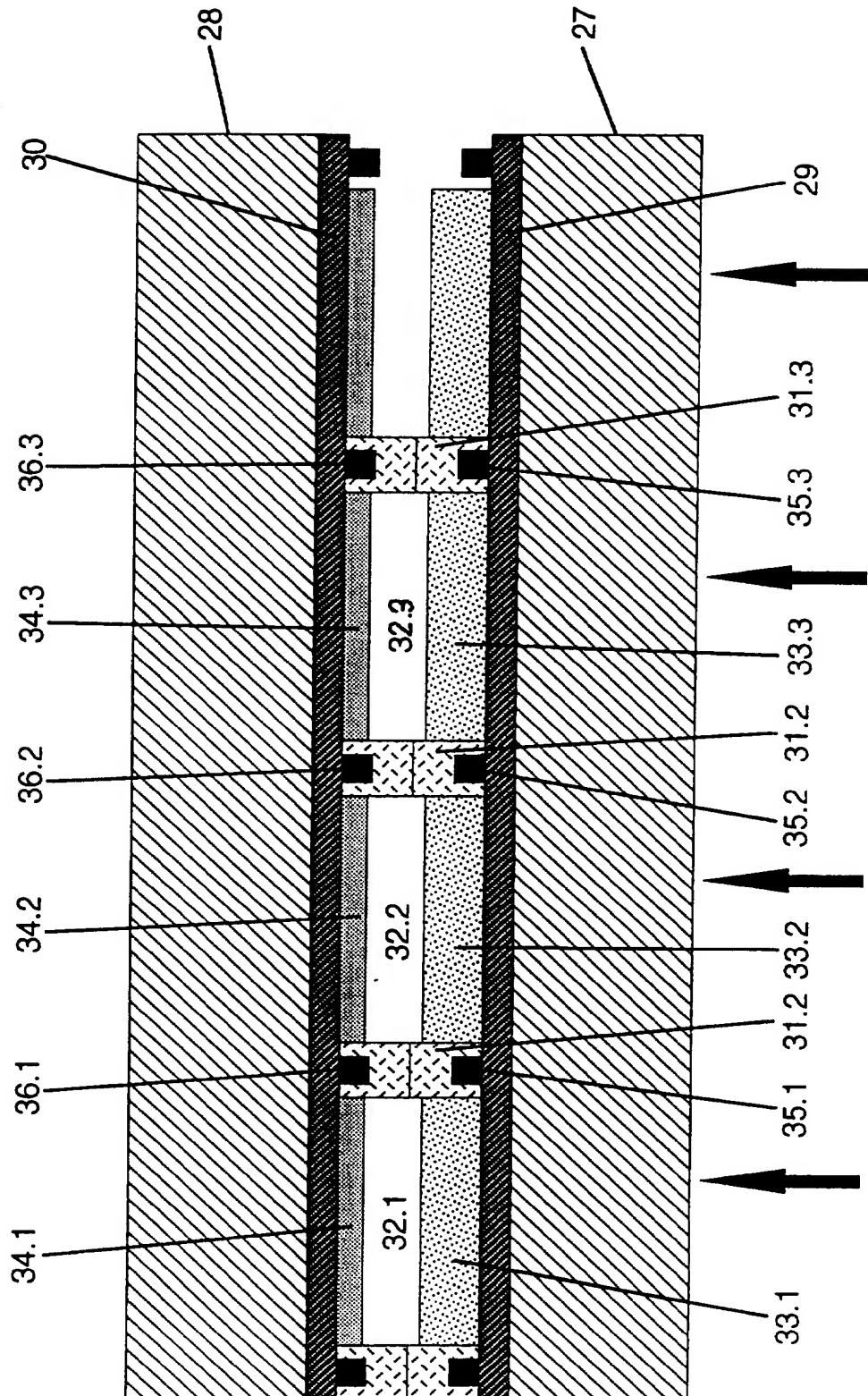


Fig. 4

ERSATZBLATT

5 / 11

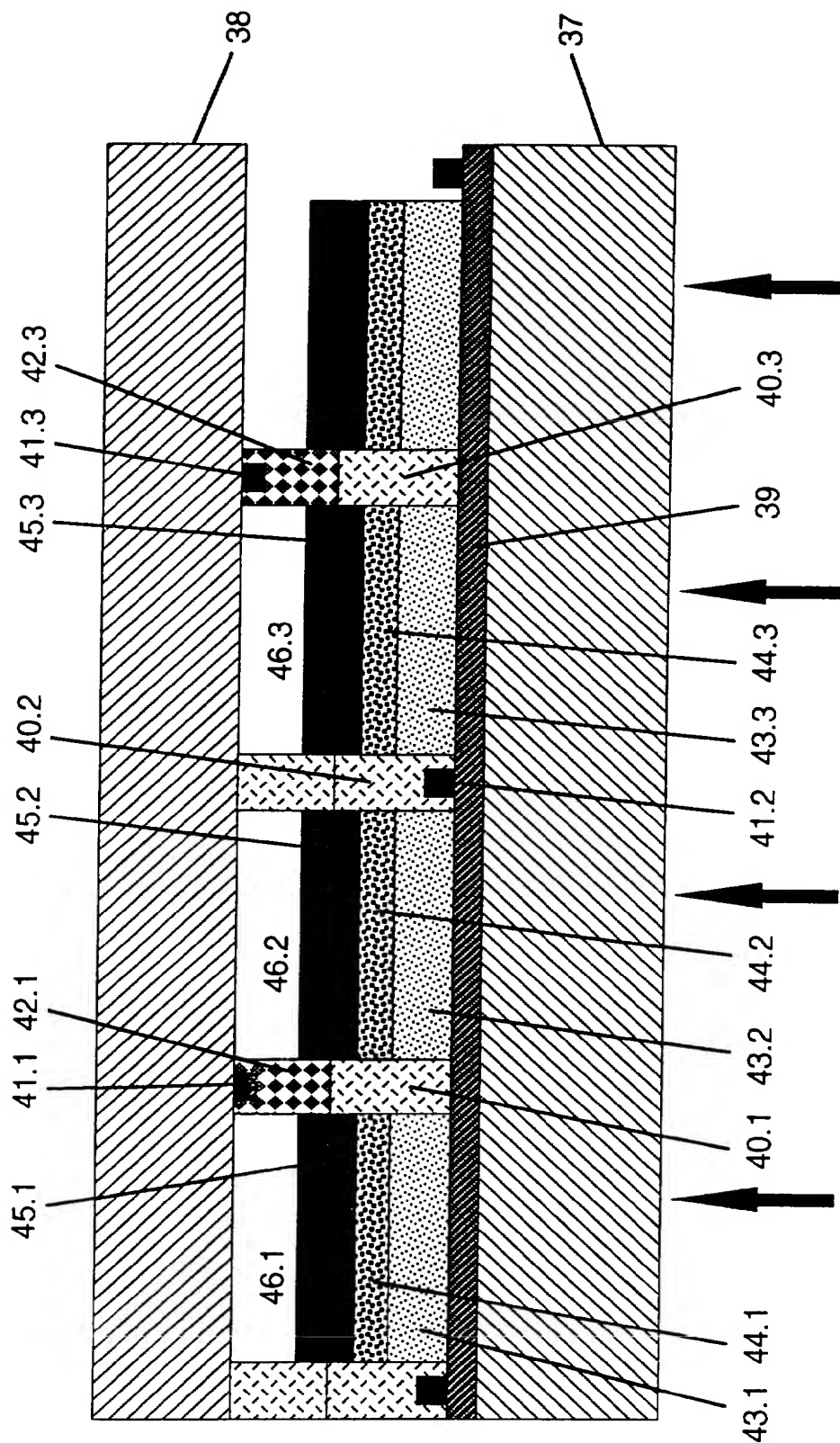


Fig. 5

6 / 11

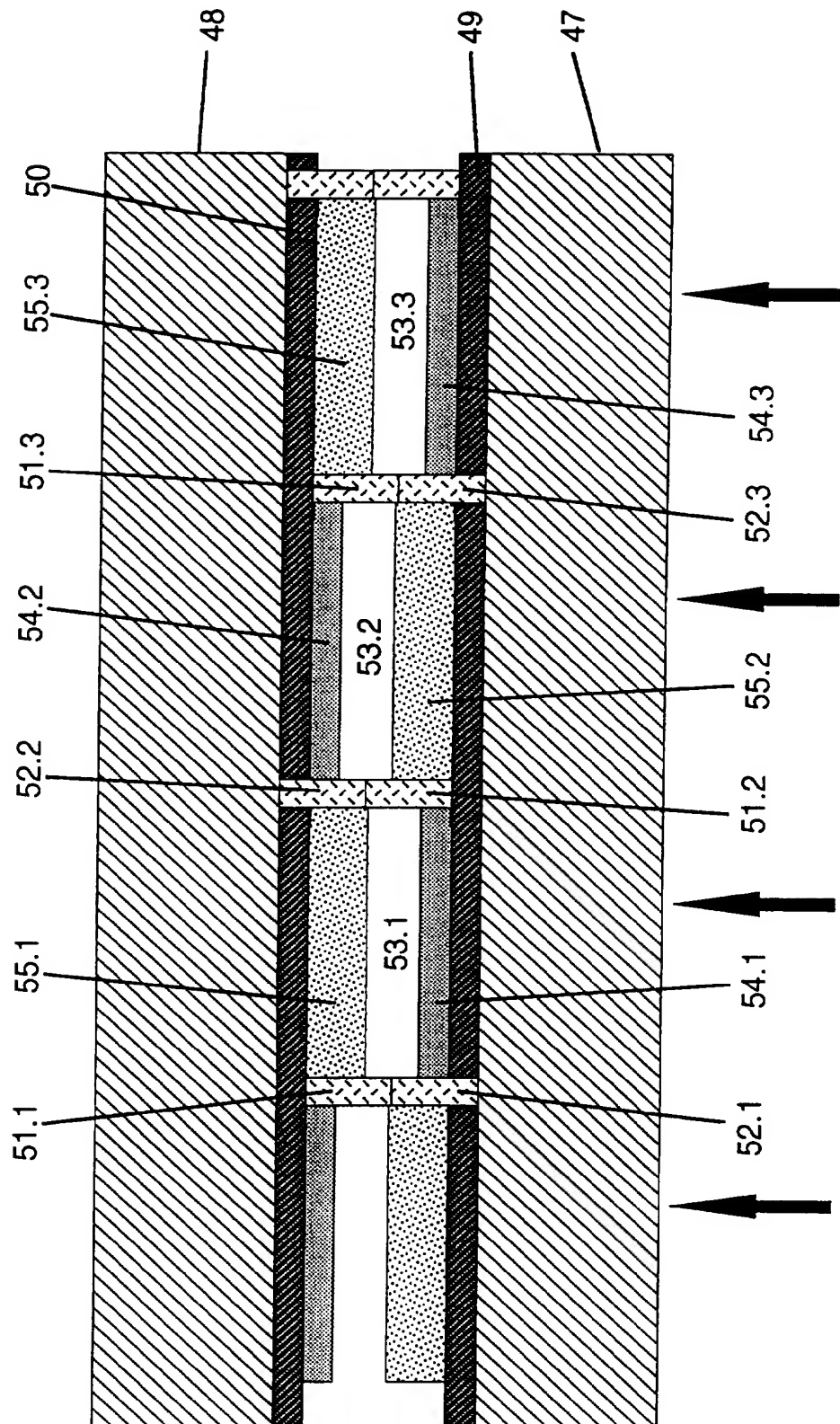


Fig. 6

ERSATZBLATT

7 / 11

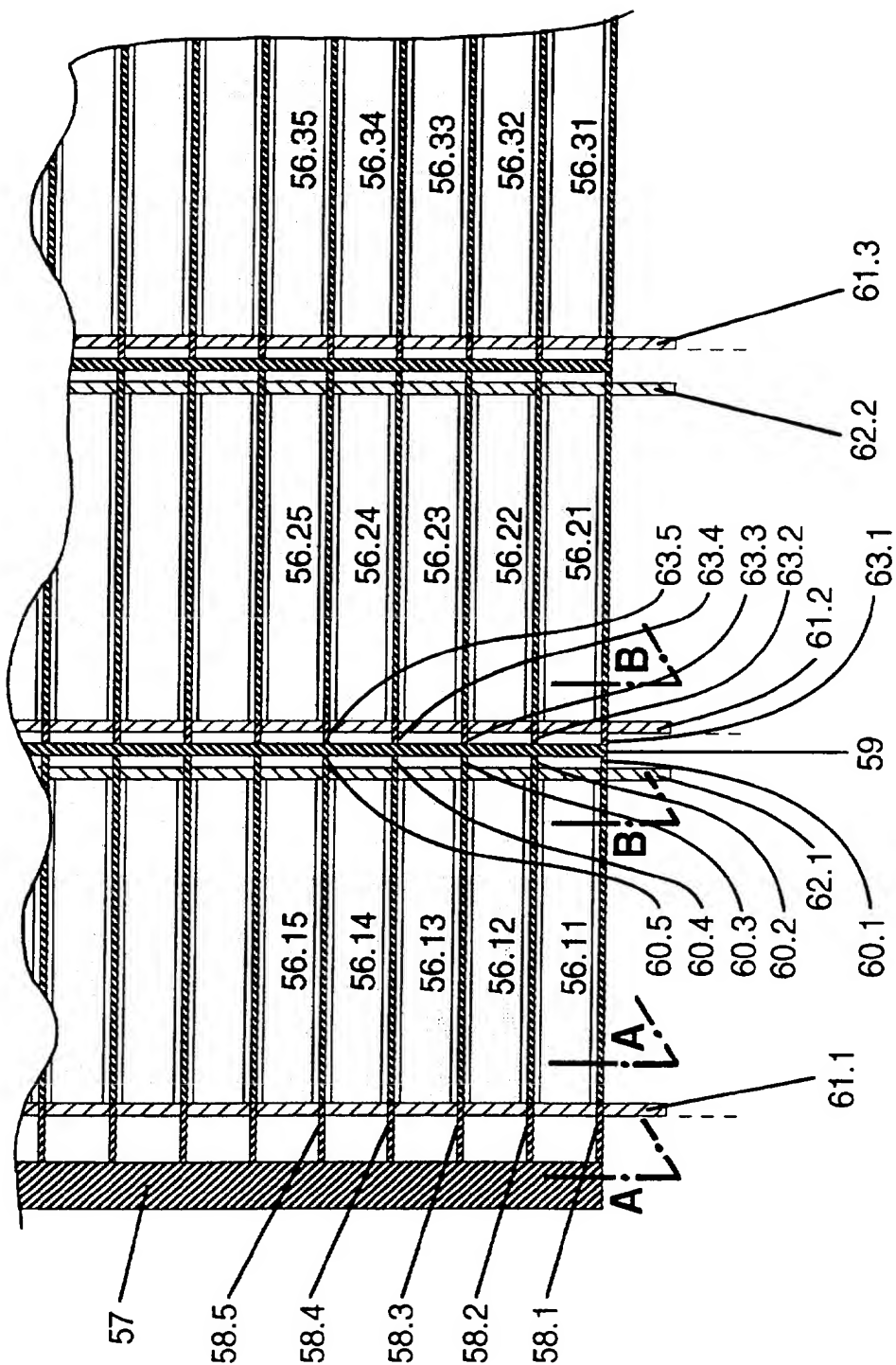


Fig. 7

8 / 11

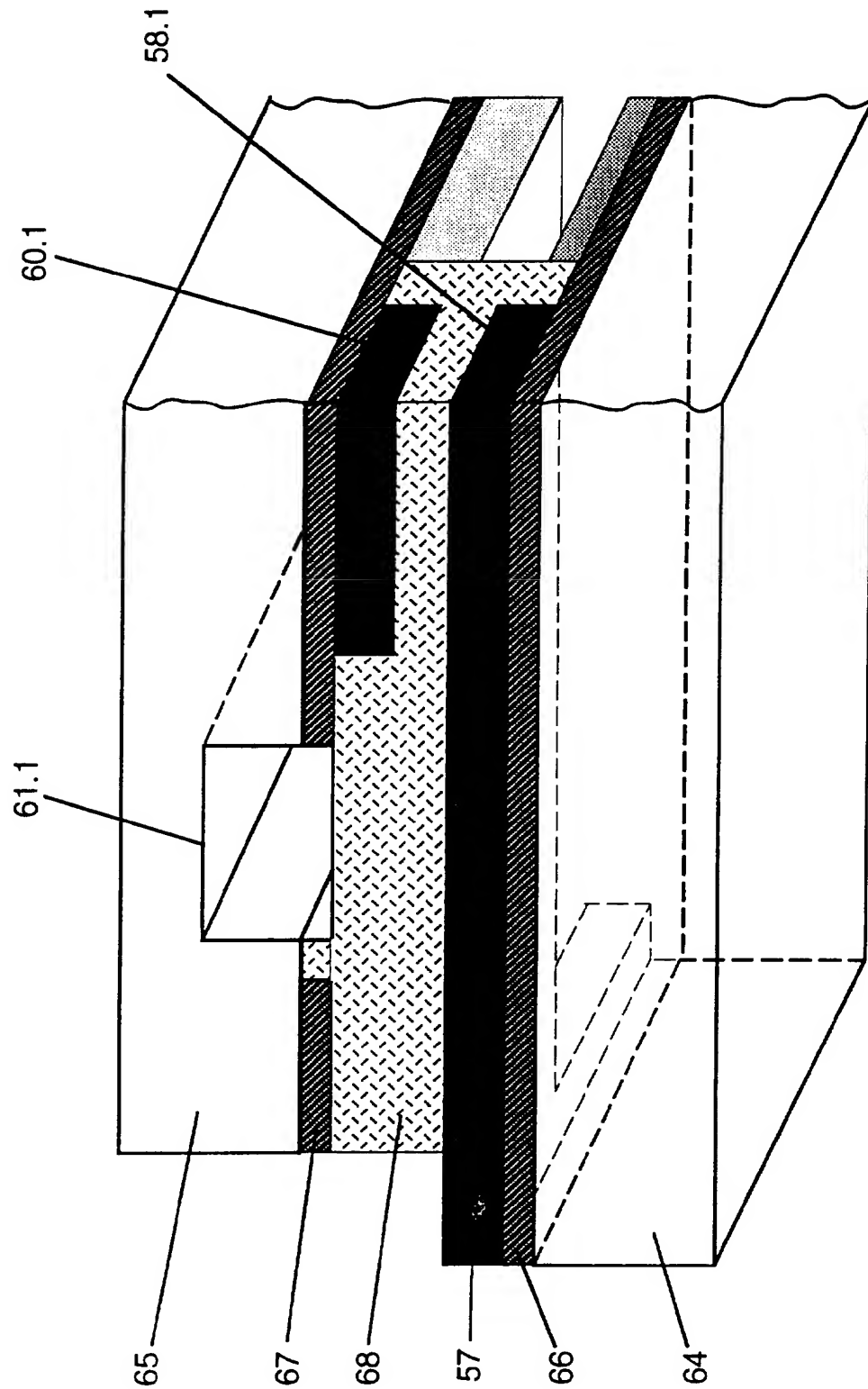


Fig. 8

9 / 11

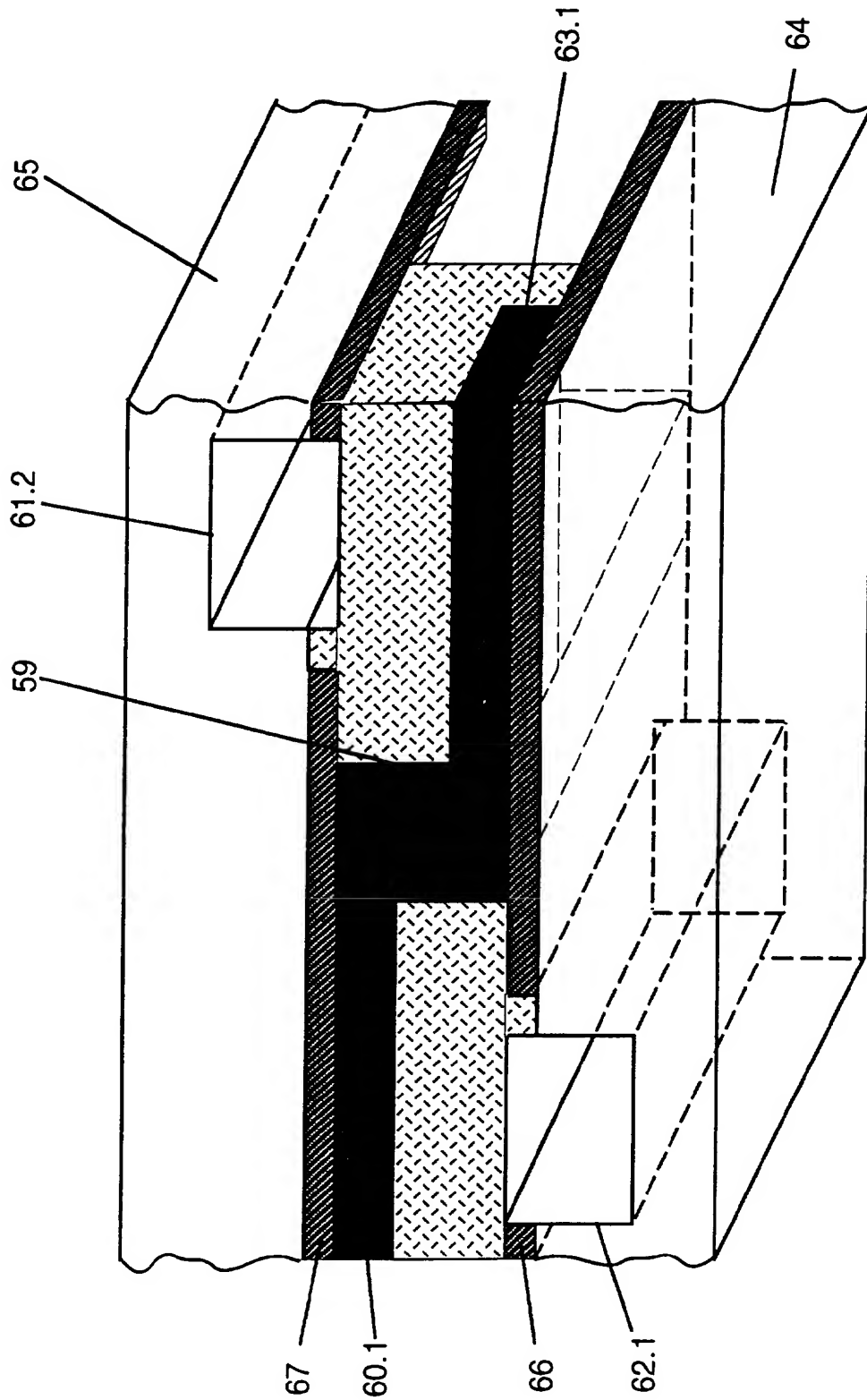


Fig. 9

ERSATZBLATT

10 / 11

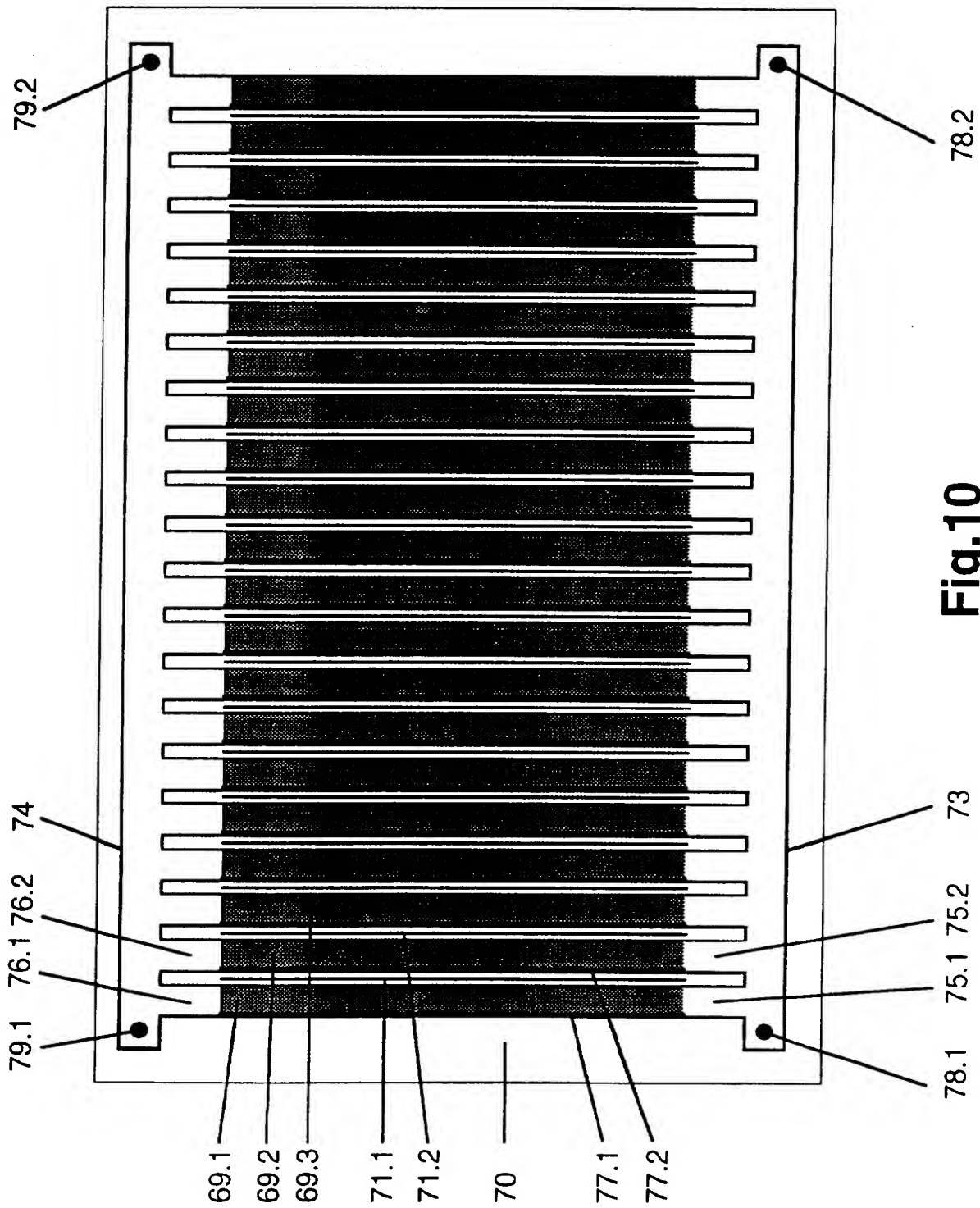


Fig.10

ERSATZBLATT

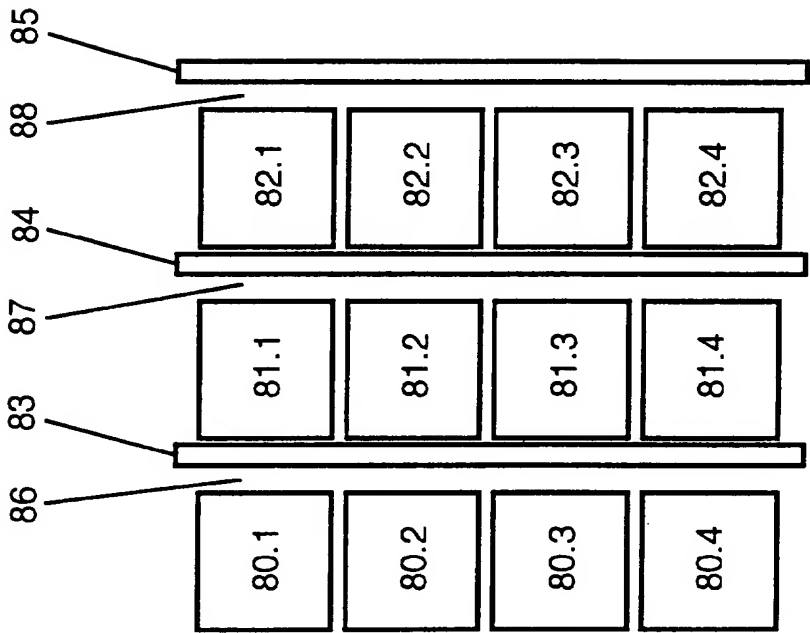


Fig. 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/CH 96/00106A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 H01G9/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01G H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 103 (P-562), 2 April 1987 & JP,A,61 252537 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 10 November 1986, cited in the application see abstract	1,18
Y		2,17
Y		3-5
A	--- CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 4 NOV. 1994, NETHERLANDS, vol. 229, no. 4-5, ISSN 0009-2614, pages 383-388, XP000574520 ASHOKKUMAR M ET AL: "Semiconductor sensitization by RuS/sub 2/ colloids on TiO/sub 2/ electrodes" see the whole document --- -/-	1,17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 June 1996

Date of mailing of the international search report

09. 07. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lina, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH 96/00106

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO,A,93 19479 (ASULAB SA) 30 September 1993 cited in the application see page 4, line 15 - page 5, line 3 see page 6, line 3 - line 9 see abstract see figures 1,2 ---	2,17
Y	DE,A,42 25 576 (ABB PATENT GMBH) 10 February 1994 cited in the application see column 2, line 59 - column 3, line 50; figure 2 ---	3-5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 191 (P-092), 5 December 1981 & JP,A,56 114922 (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 9 September 1981, cited in the application see abstract ---	5
A	US,A,4 117 210 (DEB SATYENDRA K ET AL) 26 September 1978 cited in the application see the whole document ---	1,2
A	EP,A,0 333 641 (SULZER AG) 20 September 1989 cited in the application see the whole document -----	1,17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/CH 96/00106

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9319479	30-09-93	CH-A- 686206 AT-T- 127611 AU-B- 3624693 DE-D- 69300447 DE-T- 69300447 EP-A- 0586640 ES-T- 2079247 JP-T- 6507999 US-A- 5441827	31-01-96 15-09-95 21-10-93 12-10-95 18-04-96 16-03-94 01-01-96 08-09-94 15-08-95
DE-A-4225576	10-02-94	EP-A- 0582211 JP-A- 6163966	09-02-94 10-06-94
US-A-4117210	26-09-78	NONE	
EP-A-0333641	20-09-89	CH-A- 674596 DE-D- 58909466 JP-A- 1220380 US-A- 4927721 US-A- 5084365	15-06-90 23-11-95 04-09-89 22-05-90 28-01-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/CH 96/00106

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 H01G9/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 H01G H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 103 (P-562), 2. April 1987 & JP, A, 61 252537 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 10. November 1986, in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung	1, 18
Y		2, 17
Y		3-5
A	--- CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 4 NOV. 1994, NETHERLANDS, Bd. 229, Nr. 4-5, ISSN 0009-2614, Seiten 383-388, XP000574520 ASHOKKUMAR M ET AL: "Semiconductor sensitization by RuS/sub 2/ colloids on TiO/sub 2/ electrodes" siehe das ganze Dokument ---	1, 17
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Juni 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09.07.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lina, F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter: nales Aktenzeichen

PCT/CH 96/00106

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO,A,93 19479 (ASULAB SA) 30.September 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 15 - Seite 5, Zeile 3 siehe Seite 6, Zeile 3 - Zeile 9 siehe Zusammenfassung siehe Abbildungen 1,2 ---	2,17
Y	DE,A,42 25 576 (ABB PATENT GMBH) 10.Februar 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 2, Zeile 59 - Spalte 3, Zeile 50; Abbildung 2 ---	3-5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 191 (P-092), 5.Dezember 1981 & JP,A,56 114922 (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 9.September 1981, in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung ---	5
A	US,A,4 117 210 (DEB SATYENDRA K ET AL) 26.September 1978 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,2
A	EP,A,0 333 641 (SULZER AG) 20.September 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1,17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 96/00106

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9319479	30-09-93	CH-A- 686206 AT-T- 127611 AU-B- 3624693 DE-D- 69300447 DE-T- 69300447 EP-A- 0586640 ES-T- 2079247 JP-T- 6507999 US-A- 5441827	31-01-96 15-09-95 21-10-93 12-10-95 18-04-96 16-03-94 01-01-96 08-09-94 15-08-95
DE-A-4225576	10-02-94	EP-A- 0582211 JP-A- 6163966	09-02-94 10-06-94
US-A-4117210	26-09-78	KEINE	
EP-A-0333641	20-09-89	CH-A- 674596 DE-D- 58909466 JP-A- 1220380 US-A- 4927721 US-A- 5084365	15-06-90 23-11-95 04-09-89 22-05-90 28-01-92